Theorie der
Kernquadrupolrelaxation in flüssigen Metallen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Walter Schirmacher
aus Hamburg

1977

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549607_0079

Theorie der
Kernquadrupolrelaxation in flüssigen Metallen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Walter Schirmacher
aus Hamburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Gabriel
2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. N. K. Ailawadi
Tag der letzten mündlichen Prüfung: 24. März 1977

Inhalt:

I. Einleitung 6

II. Quadrupolrelaxation und Dichtefluktuationen 11

2.1.1 Ausgangsformel 11
2.1.2 Sholl-Funktion 12
2.1.3 Van-Hove-Funktion 13
2.1.4 Aufteilung in Selbst- und Distinkt-Anteil 14

2.2 Näherungen für die Sholl-Funktion 16

2.2.1 Näherung von Gabriel 16
2.2.2 Näherung von Oppenheim und Bloom 16
2.2.3 Dreifunktionennäherung 18
2.2.5 Resultierende Formel für R_q 23

III. Elektrische Feldgradienten 25

3.1 Pseudopotential-Methode 26

3.1.1 Einführung 26
3.1.2 Rumpf- und Leitungselektronen 28
3.1.3 Herleitung eines Ausdrucks für die Elektronendichte mit Hilfe orthogonalisierter ebener Wellen (OPW-Methode) 30
3.1.4 Normierungsfaktor und effektive Valenz 34
3.1.5 Näherung für die Orthogonalisierungsdichte 35
3.1.6 Aufteilung der gesamten extranuklearen Ladungsdichte 36

3.2 Leitungselektronen-EFG und lineare Abschirmtheorie 39

3.2.1 Die Fouriertransformierte des EFG und der Elektronendichte 39
3.2.2 Abschirmpotential und dielektrische Funktion 41
3.2.3 Elektrischer Feldgradient und metallisches Paarpotential 44
3.2.4 Modellpotential von Ashcroft 45

3.3 Polarisation der Rumpfelektronen (Sternheimer-Effekt) 47

3.3.1 Stationäre Störungstheorie mit dem externen EFG als Störung 47
3.3.2 Variationsmethode von Das und Bersohn 50
3.3.3 Shielding-EFG 52
3.3.4 Ionischer Antishieldingfaktor 53

3.4 Numerische Ergebnisse für Ga und Absolutwert von R_q 54

IV. Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion 67

4.1 Allgemeine Definitionen 67

4.1.1 Einführung 67
4.1.2 Kettenbruch-Darstellung 68
4.1.3 Longitudinale Strom-Strom-Korrelationsfunktion 72
4.1.4 Ideales Gas 73

4.2 Individuelle Bewegungen ($S_s(\underline{k},\omega)$) 74

4.2.1 Freie Diffusion und Sprungdiffusion (erste Stufe) 74
4.2.2 Einsteinmodell, modifiziertes Einsteinmodell und zweite Langzeitnäherung von Sears (zweite Stufe) 75
4.2.3 Dritte Langzeitnäherung von Sears (dritte Stufe) 77
4.2.4 Geschwindigkeitskorrelationsfunktion und Diffusionskoeffizient 78

4.3 Kollektive Bewegungen ($S(\underline{k},\omega)$) 79

4.3.1 Hydrodynamischer Bereich (zweite Stufe) 79
4.3.2 Verallgemeinerte Hydrodynamik (dritte Stufe) 82
4.3.3 Kooperative Moden 82
4.3.4 Cocking-Egelstaff-Modell und Lovesey-Modell (dritte Stufe) 86

4.4 Näherungsbeziehungen zwischen individuellen und kollektiven Bewegungen 87

4.4.1 Schema von Kim und Nelkin 87
4.4.2 Vineyard-Näherung 88
4.4.3 Kerr-Näherung 89
4.4.4 Extended-Liquid-Phonon-Näherung (ELP) 90
4.4.5 Relation zwischen Diffusion und longitudinaler Viskosität 91

4.5 Analytische Näherungsausdrücke für die dynamischen Strukturfaktoren 93

V. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate 99

5.1 Einleitung 99

5.2 Molekulardynamisch bedingte Temperaturabhängigkeit von R_q 101

5.2.1 Verhalten von $\tilde{S}(k,o)$ bei großen und kleinen Wellenzahlen 101
5.2.2 Dreifunktionennäherung 102
5.2.3 Vierfunktionennäherung 107
5.2.4 Vergleich der experimentell gemessenen mit der aus den molekulardynamischen Modellen folgenden Temperaturabhängigkeit 111

5.2.4.1 Konventionelle NMR 111
5.2.4.2 Quadrupolrelaxation isomerer Kernzustände in Verunreinigungen (PAD) 114
5.2.4.3 Unterschied zwischen PAD- und NMR-Messung in flüssigem Gallium 118
5.2.5 Der Einfluß kooperativer Moden auf die Temperaturabhängigkeit von R_q 119
5.2.6 Modell für die Temperaturabhängigkeit der PAD-Quadrupolrelaxationsraten 122
5.2.7 Vereinfachte Formel für R_q 126

5.3 Einfluß der thermischen Volumenausdehnung 128

VI. Quadrupolrelaxation in flüssigen Legierungen 132

6.1 Einleitende Bemerkungen 132
6.2 Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion 133
6.3 Näherungen des Kim-Nelkin-Schemas 136
6.4 EFG-Korrelationsfunktion 138
6.5 Relative Konzentrationsabhängigkeit: Beispiel In-Sb 141
6.6 Temperaturabhängigkeit 141

VII. Zusammenfassung 144

Anhang 147

A. Sphärische Besselfunktionen 147

A.1 Definitionen 147
A.2 Unbestimmte Integrale 148
A.3 Bestimmte Integrale 149
A.4 Berechnung des Ausdrucks (3.48) 151

B. Analytische Rumpfwellenfunktionen Slater'schen Typs 152

B.1 Definition 152
B.2 Mittelwerte 152
B.3 Orthogonalisierungsintegrale 153

C. Berechnung der Energiefunktionale $\Phi_1^{n\ell\to\lambda}$ und $\Phi_2^{n\ell\to\lambda}$ 154

C.1 Definitionen und Relationen 154
C.2 Berechnung von $\Phi_1^{n\ell\to\lambda}$ 155
C.3 Berechnung von $\Phi_2^{n\ell\to\lambda}$ 155

D. Dichtefluktuationen und lineare Responsetheorie 158

D.1 Fluktuations-Dissipationstheorem 158
D.2 Umschreibung der Kerr- und ELP-Approximation mit Hilfe der Responsefunktion 163

E. Berechnung der Momente von $S(\underline{k},\omega)$ 166

E.1 Summenregeln 166
E.2 Berechnung des zweiten Moments 167
E.3 Berechnung des vierten Moments 168
E.4 Berechnung des 2. und 4. Moments für eine binäre Mischung 171

F. Berechnung des Integrals $\tilde{S}(k,o)$ 173

I. Einleitung

Kernrelaxationsmessungen - d.h. die Bestimmung der Zeit, nach der sich ein von außen gestörtes Kernspinsystem im Mittel wieder ins thermodynamische Gleichgewicht begibt - enthalten Informationen über die Wechselwirkung des Kerns mit seiner Umgebung.
In flüssigen Metallen sind statistisch fluktuierende magnetische und elektrische Felder, die an das Dipol- bzw. Quadrupolmoment des Kerns koppeln, für den Relaxationsprozeß verantwortlich /1/.
Korringa zeigte 1950 /2/, daß der dipolare Relaxationsanteil von der Kontaktwechselwirkung des Kerns mit den Leitungselektronen herrührt. Daher besteht ein Zusammenhang der magnetischen Relaxationsrate R_m mit der Knight-Shift K:

$$R_m = \frac{1}{2}\lambda(\lambda+1)\frac{4\pi}{\hbar\beta}\left(K\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\right)^2 K(\alpha). \qquad (1.1)$$

("Korringa-Relation"). γ_n und γ_e sind die gyromagnetischen Verhältnisse des Kerns und Elektrons, $K(\alpha)$ ist eine Korrektur für Elektron-Elektron-Wechselwirkung und β ist $1/k_BT$, wo k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist. λ ist der tensorielle Grad der Orientierung (λ=1 bei konventioneller NMR, λ=2,4,... bei $\gamma\gamma$-Winkelkorrelationsexperimenten, s.u.).
Über den Zusammenhang des quadrupolaren Anteils der Relaxationsrate R_q mit anderen physikalischen Größen war man sich lange Zeit im Unklaren. Als Ursache für die fluktuierenden elektrischen Feldgradienten (EFG), die - angekoppelt an das Quadrupolmoment des Kerns Q_o - die Relaxation ermöglichen, kommt im Prinzip sowohl die Dynamik der Elektronen an der Fermioberfläche /3/ als auch die Dynamik

der Ionen /4-6/ in Betracht. Da die Korrelationszeiten für die Dichtefluktuationen der Elektronen (10^{-15}s) um drei bis vier Größenordnungen kürzer sind als typische Zeiten für Ionenbewegungen (10^{-11}s), kann man annehmen, daß der quadrupolare Anteil des Kernspinrelaxationsprozesses ausschließlich durch die Bewegung der Ionen verursacht wird. Hierdurch ergibt sich ein Zusammenhang mit den Dichtefluktuationen im flüssigen Metall, deren Spektrum mit Hilfe von unelastischer Neutronenstreuung gemessen werden kann.

Die experimentelle Bestimmung von Relaxationsraten kann entweder durch Kernresonanzmessungen an Grundzuständen (konventionelle NMR, λ=1 in (1.1), /1/) oder durch die Beobachtung des Strahlungszerfalls orientierter isomerer Kernzustände (gestörte γ-Winkelverteilung, PAD, λ=2,4,... in (1.1), /7/) geschehen.
Da man bei einer Kernrelaxationsmessung stets nur die Summe

$$R_1 = R_m + R_q. \qquad (1.2)$$

(R_1 ist der Kehrwert der longitudinalen Relaxationszeit T_1) messen kann, ist es wichtig, eine Möglichkeit zu haben, den magnetischen vom elektrischen Anteil der Relaxationsrate zu trennen. Die sicherste Trennungsmethode ist die NMR-Messung an zwei verschiedenen Isotopen (Isotopentrennung /8/). Hat man - wie z.B. bei den Messungen an angeregten Zuständen - nur ein Isotop zur Verfügung, kann man die Trennung mit Hilfe der Korringa-Relation (1.1) durchführen. Diese Methode krankt jedoch an der Unsicherheit des Elektron-Elektron-Korrelationsfaktors $K(\alpha)$. Auf Grund eines Vergleichs von verschiedenen Knight-Shift- und Relaxationsmessungen ergibt sich, daß dieser Faktor in vielen flüssigen Metallen ungefähr 0.75 beträgt /9/ und nahezu temperaturunabhängig ist.

Seit Faber 1963 darauf aufmerksam gemacht hat /10/, daß zumindest in flüssigem Gallium zusätzlich zum magnetischen ein quadrupolarer Relaxationsmechanismus existieren muß, gibt es eine Vielzahl systematischer Quadrupolrelaxationsmessungen in flüssigen Metallen und Legierungen /4,8,11-37/. Neben den Absolutgrößen der Relaxationsraten in der Nähe des Schmelzpunktes wurden deren Temperaturabhängigkeit, sowie die Konzentrationsabhängigkeit von Quadrupolrelaxationsraten in flüssigen Legierungen bestimmt. Aus diesen Messungen lassen sich folgende allgemeine Merkmale erkennen:

- Abfall von R_q mit der Temperatur; bei hohen Temperaturen wird R_q (falls noch verschieden von Null) temperaturunabhängig.
- Starker Anstieg von R_q in Legierungen gegenüber den reinen Konstituenten der Legierung.
- Wesentlich stärkerer Temperaturabfall von R_q in Legierungen als in reinen Metallen.

Die erste umfassende theoretische Arbeit über Kernquadrupolrelaxation in flüssigen Metallen wurde 1967 von Sholl veröffentlicht /5/. Er zeigte, daß zur Berechnung des EFG-Fluktuationsspektrums (i) die Kenntnis der von den einzelnen Modellatomen hervorgerufenen elektrischen Feldgradienten und (ii) eine Modellannahme für die Gewichtsfunktion erforderlich ist, mit Hilfe derer die Mittelung über das Metall durchgeführt wird. Er zeigte ebenfalls, daß diese Funktion einen Term mit Zwei- und einen mit Dreiteilchenkorrelationen enthält. Für die Ortsabhängigkeit der elektrischen Feldgradienten verwendete Sholl die zweiten Ableitungen des asymptotischen Ausdrucks für ein dielektrisch abgeschirmtes, lokales Pseudopotential. Ihre Absolutgröße schätzte er durch Vergleich mit EFG-Messungen im Festkörper ab.
Von der Bewegung der Atome nahm er an, daß sie diffusiver Art sei, woraus er eine Temperaturabhängigkeit der Relaxa-

tionsrate umgekehrt proportional zur Diffusionskonstante D ableitete (vgl. auch /4/ und /10/).
Da eine Reihe von Messungen eine schwächere Temperaturabhängigkeit von R_q ergeben, wurde verschiedentlich der Schluß gezogen, daß zusätzlich zur Diffusion auch schwingungsähnliche Bewegungen zur Quadrupolrelaxation beitragen (s. z. B. /16/).
Der Vergleich der Relaxationsmessungen in Legierungen mit einer Verallgemeinerung der Sholl-Theorie lieferte das interessante Ergebnis, daß die von den einzelnen Metallatomen produzierten elektrischen Feldgradienten sich in starkem Maße gegeneinander wegheben mit der Folge, daß in den theoretischen Ausdrücken der Dreiteilchen-Term fast gleich dem negativen Wert des Zweiteilchen-Terms ist. /38 ,21/.

Beträchtlichen Fortschritt im theoretischen Verständnis der Quadrupolrelaxation in flüssigen Metallen brachte der Vorschlag, die Quadrupolrelaxationsrate mit der durch unelastische Neutronenstreuexperimente meßbaren van Hove'schen Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $G(\underline{r},t)$ /39/ in Verbindung zu bringen.
Dies Konzept, welches den Arbeiten von Sholl /40/, Warren /41/ und Gabriel /42/ zugrundeliegt, bringt den Vorteil mit sich, daß man die Theorie der unelastischen Neutronenstreuung und - so vorhanden - Neutronenstreuungs-Meßergebnisse in die Relaxationstheorie einbringen kann.
Trotz des günstigeren theoretischen Ausgangspunktes lieferten diese Arbeiten noch keine befriedigende Erklärung der obengenannten experimentell bestimmten Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten von R_q.
In der Arbeit von Nishiyama und Riegel /43/ wird der Versuch gemacht, die in verschiedenen Metallen von ihnen gemessenen Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit von R_q als Resultat des Zusammenwirkens von EFG-Änderungen durch thermische Volumenausdehnung mit den molekulardynamisch bedingten Temperatureffekten zu erklären.

Dies steht im Widerspruch zur Auffassung anderer Autoren /4,5,8,16,41,42/, die davon ausgehen, daß die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate hauptsächlich durch die Art der dynamischen Bewegungen in der Flüssigkeit charakterisiert wird.

In der vorliegenden Arbeit soll daher versucht werden, durch Anwendung verschiedener, für die unelastische Neutronenstreuung entwickelter molekulardynamischer Modelle und mit Hilfe eines verbesserten Modellansatzes für die elektrischen Feldgradienten zu dieser Diskussion beizutragen, um zu einem vertieften Verständnis von Kernquadrupolrelaxationsprozessen in flüssigen Metallen zu kommen.

In Kapitel II. wird die Quadrupolrelaxationstheorie, wie sie von Sholl, Warren und Gabriel entwickelt wurde, vorgestellt. Kapitel III. befaßt sich mit der Berechnung von elektrischen Feldgradienten, so wie mit der Abschätzung des Absolutwerts von R_q. In Kapitel IV. werden einige theoretische Modelle für die Van-Hove-Funktion eingeführt, mit deren Hilfe in Kapitel V. die Temperaturabhängigkeit von R_q diskutiert wird. In Kapitel VI. erfolgt die Verallgemeinerung der Theorie für binäre Legierungen, und in Kapitel VII. wird eine Zusammenfassung der Arbeit gegeben. Der Anhang befaßt sich mit der Berechnung einiger für die Theorie wichtiger Integrale und Funktionen.

II. Quadrupolrelaxation und Dichtefluktuationen

2.1.1 Ausgangsformel

Die Theorie der Relaxation eines aus dem thermischen Gleichgewicht gebrachten Kernzustandes durch Wechselwirkung mit einem Wärmebad der Temperatur T liefert für den quadrupolaren Anteil der Relaxationsrate den Ausdruck /1,44,45/

$$R_q = \frac{3\pi}{80}\left(\frac{eQ_0}{\hbar}\right)^2 f(I,\lambda) \sum_{Q=-2}^{+2} J_{QQ}^{22}(\omega=0) \qquad (2.1)$$

mit

$$f(I,\lambda) = \frac{\lambda(\lambda+1)[4I(I+1)-\lambda(\lambda+1)-1]}{I^2(2I-1)^2}. \qquad (2.2)$$

$J_{QQ}^{22}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t} J_{QQ}^{22}(t)$ ist das Frequenzspektrum der Fluktuationen der elektrischen Feldgradienten im Metall. Seine Fouriertransformierte ist die Zeit-Korrelationsfunktion der Abweichungen der elektrischen Feldgradienten von ihrem Mittelwert:

$$J_{QQ}^{22}(t) = \left\langle \Delta V_Q^{(2)}(0)\, \Delta V_Q^{(2)*}(t) \right\rangle. \qquad (2.3)$$

Wie schon angedeutet machen wir nun die Annahme, daß die EFG-Fluktuationen durch die molekulare Bewegung im flüssigen Metall hervorgerufen werden und daher als Summe von Einzelionenbeiträgen dargestellt werden können /5/:

$$\Delta V_Q^{(2)}(t) = \sum_{\lambda=1}^{N-1} u_Q(\underline{r}_\lambda(t)) = \sum_{\lambda=1}^{N-1} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3k\, e^{-i\underline{k}\underline{r}_\lambda(t)}\, u_Q(\underline{k}). \qquad (2.4)$$

$\underline{r}_\lambda$ sind die Stellungsvektoren der Ionen im Koordinatensystem, in dessen Ursprung der beobachtete Kern liegt. Ortsvektoren im Laborsystem sollen mit großen Buchstaben bezeichnet werden:

$$\underline{r}_\lambda = \underline{R}_\lambda - \underline{R}_o, \qquad (2.5)$$

wobei $\underline{R}_o$ der Ort des beobachteten Kerns im Laborsystems ist.

2.1.2 Sholl-Funktion

Nach Sholl /5/ definieren wir folgende Wahrscheinlichkeitsfunktion ("Sholl-Funktion")

$$P(\underline{r}, \underline{r}', t; \underline{o}) = \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=1}^{N-1} \left\langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_\lambda(o))\, \delta(\underline{r}' - \underline{r}_\mu(t)) \right\rangle. \qquad (2.6)$$

$P(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{o})d^3\underline{r}d^3\underline{r}'$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei ständiger Anwesenheit eines Teilchens am Ursprung sich zur Zeit t = o ein Teilchen im Raumelement $d^3\underline{r}$ und zur Zeit t eines im Raumelement $d^3\underline{r}'$ befindet. Die Sholl-Funktion hat folgende asymptotische Eigenschaften /40,41/:

Kleine Zeiten:

$$\lim_{t\to o} P(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{o}) = \varrho_o g(r)\delta(\underline{r}-\underline{r}') + \varrho_o^2 g^{(3)}(\underline{R}_o, \underline{R}, \underline{R}'). \qquad (2.7)$$

Große Zeiten:

$$\lim_{t\to\infty} P(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{\varrho}) = \varrho_0^2\, g(\underline{r})\, g(\underline{r}'). \tag{2.8}$$

$\varrho_0 = N/\Omega$ ist die mittlere Teilchendichte (N = Gesamtteilchenzahl, Ω = Gesamtvolumen) und g(r) ist die radiale Verteilungsfunktion /46/

$$\varrho_0\, g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3\underline{k}\, e^{-i\underline{k}\underline{r}} \sum_{\substack{\lambda=1\\ \lambda\neq\mu}}^{N}\sum_{\mu=1}^{N} \frac{1}{N}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda} e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu}\right\rangle \tag{2.9}$$

und $\varrho_0 g^{(3)}(\underline{R}_0,\underline{R},\underline{R}')$ ist die Dreiteilchenkorrelationsfunktion.
Mit Hilfe der Sholl-Funktion erhält die EFG-Korrelationsfunktion die Form

$$J^{22}_{qq}(t) = \int d^3\underline{r}\int d^3\underline{r}'\, u_q(\underline{r})\, u_q^*(\underline{r}')\, P(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{\varrho}). \tag{2.10}$$

2.1.3 Van Hove-Funktion

Läßt man bei der Sholl-Funktion die Bedingung der Anwesenheit eines Atoms am Ursprung fallen, so kann man die Relativkoordinaten $\underline{r}_\lambda$ durch die Absolutkoordinaten $\underline{R}_\lambda$ ersetzen, und man erhält

$$P(\underline{R},\underline{R}',t) = \varrho_0\, G(\underline{R}'-\underline{R},t) = \sum_{\lambda\mu}\left\langle \delta(\underline{R}-\underline{R}_\lambda(0))\,\delta(\underline{R}'-\underline{R}_\mu(t))\right\rangle. \tag{2.11}$$

$G(\underline{R},t)$ ist die van Hove'sche Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion /39/ (Van Hove-Funktion). $G(\underline{R},t)d^3\underline{R}$ gibt an, wie wahrscheinlich es ist, zur Zeit t ein Teilchen im Raumelement $d^3\underline{R}$ zu finden, wenn zur Zeit t = o eines am Ursprung war. Ihre räumliche und zeitliche Fouriertransformierte

$$S(\underline{k},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{R}\, e^{i(\underline{k}\underline{R}-\omega t)} G(\underline{R},t) - (2\pi)^3 \rho_0 \delta(\underline{k})\delta(\omega) \quad (2.12)$$

(Streugesetz) ist proportional zum kohärenten Wirkungsquerschnitt für unelastische Neutronenstreuung.
Die Delta-Funktion in (2.12) ist ein künstlicher Zusatz, damit das Integral konvergiert. (Siehe dazu die Bemerkung zur Gleichung (8) in der Arbeit von Vineyard /47/). Wo der Term nicht aus diesem Grunde benötigt wird, soll er im weiteren weggelassen werden.

2.1.4 Aufteilung in Selbst- und Distinkt-Anteil

In den Definitionsgleichungen (2.6) und (2.11) für die Sholl- bzw. Van Hove-Funktion kann man zwischen Termen mit gleichen ($\lambda = \mu$) und ungleichen ($\lambda \neq \mu$) Indizes unterscheiden. Den ersten nennt man dann den "Selbst-Anteil", den zweiten den "Distinkt-Anteil" der Korrelationsfunktion:

$$P(\underline{r},\underline{r}',t;\varrho) = \sum_{\lambda} \langle \delta(\underline{r}-\underline{r}_\lambda)\delta(\underline{r}'-\underline{r}_\lambda)\rangle + \sum_{\lambda}\sum_{\substack{\mu \\ \lambda\neq\mu}} \langle \delta(\underline{r}-\underline{r}_\lambda)\delta(\underline{r}'-\underline{r}_\mu)\rangle,$$
$$= P_S(\underline{r},\underline{r}',t;\varrho) + P_D(\underline{r},\underline{r}',t;\varrho). \quad (2.13)$$

$$G(\underline{R}'-\underline{R},t) = \sum_{\lambda} \langle \delta(R-R_\lambda)\delta(\underline{R}'-\underline{R}_\lambda)\rangle + \sum_{\lambda}\sum_{\substack{\mu \\ \lambda\neq\mu}} \langle \delta(\underline{R}-\underline{R}_\lambda)\delta(\underline{R}'-\underline{R}_\mu)\rangle,$$
$$= G_S(\underline{R}'-\underline{R}) + G_D(\underline{R}'-\underline{R}). \quad (2.14)$$

$P_S(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{o})$ beschreibt zugleich die Bewegung eines Teilchens von $\underline{r}$ nach $\underline{r}'$ und die Bewegung des Teilchens am Ursprung, während $G_S(\underline{R},t)$ die Selbst-Bewegung eines einzigen Teilchens beschreibt.
Entsprechend kann man auch einen Selbst- und einen Distinkt-Anteil für die EFG-Korrelationsfunktion definieren:

$$J^{22}_{QQ}(t) = \sum_{\lambda} \langle U_Q(\underline{r}_\lambda(0))\, U^*_Q(\underline{r}_\lambda(t))\rangle + \sum_{\lambda\neq\mu} \langle U_Q(\underline{r}_\lambda(0))\, U^*_Q(\underline{r}_\mu(t))\rangle,$$
$$= J^{22}_{QQ}(t)_S + J^{22}_{QQ}(t)_D \qquad (2.15)$$

Die in (2.13) und (2.14) definierten Funktionen haben analog zu den Relationen (2.7) und (2.8) folgendes asymptotische Verhalten:

$$\lim_{t\to 0} G_S(\underline{R},t) = \delta(\underline{R}); \quad \lim_{t\to 0} P_S(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{o}) = \varrho_o\, \delta(\underline{r}'-\underline{r})\, g(r), \qquad (2.16)$$

$$\lim_{t\to 0} G_D(\underline{R},t) = \varrho_o\, g(R); \quad \lim_{t\to 0} P_D(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{o}) = \varrho_o^2\, g^{(3)}(\underline{R}_o,\underline{R},\underline{R}'), \qquad (2.17)$$

$$\lim_{t\to\infty} G_S(\underline{R},t) = \frac{\varrho_o}{N}; \quad \lim_{t\to\infty} P_S(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{o}) = \frac{\varrho_o^2}{N}\, g(r)\, g(r'), \qquad (2.18)$$

$$\lim_{t\to\infty} G_D(\underline{R},t) = \frac{\varrho_o}{N}(N-1); \quad \lim_{t\to\infty} P_D(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{o}) = \frac{\varrho_o^2}{N}(N-1)\, g(r)\, g(r'),$$
$$\cong \varrho_o; \qquad = \varrho_o^2\, g(r)\, g(r'). \qquad (2.19)$$

2.2 Näherungen für die Sholl-Funktion

2.2.1 Näherung von Gabriel

Ersetzt man in (2.10) die Sholl-Funktion durch die Van Hove-Funktion, so erhält man für das EFG-Spektrum /42/:

$$J^{22}_{QQ}(\omega) \cong \frac{\varrho_0}{(2\pi)^3} \int d^3\underline{k}\, |u_Q(\underline{k})|^2\, S(k,\omega). \qquad (2.20)$$

Dies entspricht einem Modell, in welchem das Atom, dessen Kernresonanz beobachtet wird (NMR-Atom bzw. NMR-Ion), als punktförmige Sonde in der Flüssigkeit gedacht wird. Da aber die elektrischen Feldgradienten $u_Q(\underline{r})$ für kleine $|\underline{r}|$ über alle Grenzen wachsen, divergiert das Integral in (2.20). Man kann die Divergenz durch die Einführung einer Ausschließungsfunktion $\alpha(r)$ beseitigen /48/:

$$P(\underline{r},\underline{r}';t;\underline{o}) \cong \varrho_0\, \alpha(r)\alpha(r')\, G(\underline{r}'-\underline{r},t). \qquad (2.21)$$

Dieser Zusatz bedeutet, daß sich weder zur Zeit o noch zur Zeit t der Schwerpunkt eines Atoms innerhalb einer Kugel des Radius d um den beobachteten Kern befinden darf; d ist der kleinste erlaubte Abstand zweier Atome. Für $\alpha(r)$ kann man die Stufenfunktion $\theta(r-d)$ oder die Paarverteilungsfunktion g(r) verwenden.

2.2.2 Näherung von Oppenheim und Bloom

Da $P_S(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{o})$ eine zeitabhängige Zweiteilchenkorrelationsfunktion ist, haben Oppenheim und Bloom /49/ analog zur klassischen Reduktion des Zweikörperproblems auf ein Einkörper-

problem das Zwei-Teilchen-Diffusionsproblem auf ein Selbstdiffusionsproblem reduziert ("Relativdiffusion").
Als Ergebnis erhalten sie:

$$P_S(\underline{r},\underline{r}',t;\underline{0}) \cong \varrho_0\, g^{\frac{1}{2}}(r)\, g^{\frac{1}{2}}(r')\, G_S^r(\underline{r}'-\underline{r},t). \qquad (2.22)$$

$G_S^r(\underline{r},t)$ ist die Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} G_S^r(\underline{r},t) = D^r \nabla^2 G_S^r(r,t): \qquad (2.23)$$

$$G_S^r(r,t) = \left[4\pi D^r t\right]^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r^2}{4D^r t}}, \qquad (2.24)$$

$$S_S^r(\underline{k},\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D^r k^2}{\omega^2 + (D^r k^2)^2}. \qquad (2.25)$$

D^r ist der Relativdiffusionskoeffizient. Er ist, falls die äußeren Atome von der gleichen Beschaffenheit wie das NMR-Atom sind, gleich dem doppelten Selbstdiffusionskoeffizienten.

2.3.3 Dreifunktionennäherung

Die Ähnlichkeit von (2.22) mit (2.21) ist auffallend. Betrachtet man nur den Selbst-Teil von (2.21), so besteht der wesentlichste Unterschied darin, daß in (2.21) die Relativbewegung, in (2.22) jedoch die Absolutbewegung eingeht. Man kann die Relativbewegung berücksichtigen, indem man in Anlehnung an (2.24) /41/

$$G_s^r(\underline{r},t) \cong G_s(\underline{r},t) \qquad (2.26)$$

setzt und für den Distinkt-Teil eine ähnliche Relation annimmt. Aus (2.21) ergibt sich, wenn der Ausschließungseffekt mit Hilfe der Paarverteilungsfunktion g(r) berücksichtigt wird:

$$P(\underline{r},\underline{r}',t;0) \cong \varrho_0\, g(r)\, g(r')\, G(\underline{r}'-\underline{r},t). \qquad (2.27)$$

Diese Näherung wollen wir "Dreifunktionennäherung"(DFN) nennen. Der Distinkt-Teil von (2.27) (jedoch nicht der Selbst-Teil) erfüllt die Langzeitbedingung (2.17).
Wir setzen nun

$$\tilde{u}_Q(\underline{r}) = g(r)\, u_Q(\underline{r}) \qquad (2.28)$$

und erhalten für die EFG-Korrelationsfunktion

$$J_{QQ}^{22}(\omega) = \frac{\varrho_0}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{k}\, |\tilde{u}_Q(\underline{k})|^2. \qquad (2.29)$$

2.2.4 Vierfunktionennäherung

Warren und Sholl /40,41/ gehen in ihrer Näherung ("Vierfunktionennäherung, VFN") für die Sholl-Funktion davon aus, daß die Bewegung des NMR-Atoms, beschrieben durch $G_S(\underline{R}_o,t)$,und die der übrigen Atome, beschrieben durch $G(\underline{R}'-\underline{R},t)$, unkorreliert sind. Diese Korrelation wird künstlich durch Multiplikation mit den zu den Anfangs- und Endkonfigurationen gehörenden Paarverteilungsfunktionen angefügt. Integriert man über die nicht beobachtete Wegstrecke $r = \underline{R}_o(t) - \underline{R}_o(o)$ des NMR-Atoms, so ergibt sich (s. hierzu Abb. 1):

$$P(r,r',t;o) \cong \varrho_o\, g(r)\, g(r') \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\tilde{r}\; G_s(\underline{R}_o(t)-\underline{R}_o(o),t)\, G(\underline{R}'-\underline{R},t),$$

$$= \varrho_o\, g(r)\, g(r') \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\tilde{r}\; G_s(\tilde{r},t)\, G(\underline{r}'+\tilde{r}-\underline{r}). \qquad (2.30)$$

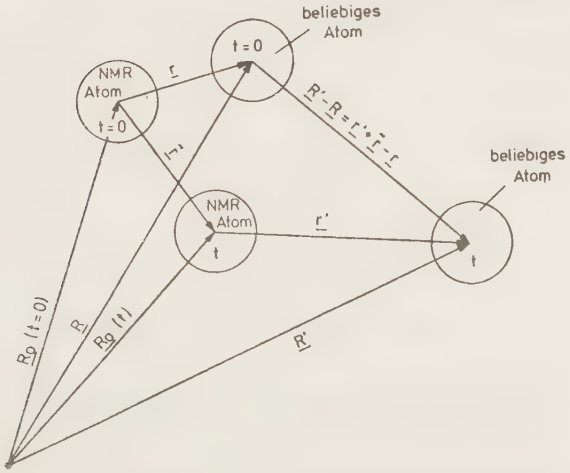


Abb. 1: Vektordiagramm zur Vierfunktionennäherung.

Diese Näherung kann man auch formal mit Hilfe der intermediären Streufunktion

$$I(\underline{k},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, e^{i\omega t} S(\underline{k},\omega),$$
$$= \frac{1}{N} \sum_{\lambda\mu} \left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu(t)} \right\rangle \qquad (2.31)$$

herleiten. Die Fouriertransformierte der Sholl-Funktion wird durch

$$P(\underline{k},\underline{k}',t;0) = \int d^3\underline{r} \int d^3\underline{r}'\, e^{-i\underline{k}\underline{r}}\, e^{i\underline{k}'\underline{r}'}\, P(\underline{r},\underline{r}',t;0) \qquad (2.32)$$

definiert, woraus folgt

$$J_{QQ}^{22}(t) = \frac{1}{(2\pi)^6} \int d^3\underline{k} \int d^3\underline{k}'\, u_Q(\underline{k})\, u_Q^*(\underline{k}')\, P(\underline{k},\underline{k}',t;0). \qquad (2.33)$$

Den Ausdruck (2.32) kann man unter Benützung der Relation $\int_{-\infty}^{+\infty} 1\, d^3\underline{k}'' = \frac{\varrho_0}{N}(2\pi)^3$ folgendermaßen schreiben

$$P(\underline{k},\underline{k}',t;0) = \frac{\varrho_0}{(2\pi)^3} \int d^3\underline{k}'' \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=1}^{N-1} \frac{1}{N}$$
$$\cdot \Big\langle \exp\{-i(\underline{k}+\underline{k}'')\underline{R}_\lambda(0) + i(\underline{k}+\underline{k}'')\underline{R}_0(0)\} \qquad (2.34)$$
$$\exp\{i(\underline{k}'+\underline{k}'')\underline{R}_\mu(t) - i(\underline{k}'+\underline{k}'')\underline{R}_0(t)\}$$
$$\exp\{i\underline{k}''\underline{R}_\lambda(0) - i\underline{k}''\underline{R}_\mu(t)\}$$
$$\exp\{-i\underline{k}''\underline{R}_0(0) + i\underline{k}''\underline{R}_0(t)\} \Big\rangle .$$

Die Näherung besteht nun in der Annahme, daß die vier in (2.34) enthaltenen Exponentialausdrücke statistisch voneinander unabhängig sind, d. h. daß die Mittelung separat durchgeführt werden kann.
Setzt man ferner $e^{i\underline{k}\underline{R}_0} \to \frac{1}{N}\sum_\nu e^{i\underline{k}\underline{R}_\nu}$,
so erhält man mit Hilfe von (2.9)

$$P(\underline{k},\underline{k}',t;0) \cong \varrho_0 \int d^3\underline{r}\, e^{-i\underline{k}\underline{r}} \int d^3\underline{r}'\, e^{i\underline{k}\underline{r}'} g(r)\, g(r') \int d^3\check{\underline{r}}\, G_s(\check{\underline{r}},t)\, G(\underline{r}'-\underline{r}-\check{\underline{r}}), \tag{2.35}$$

woraus sich die Vierfunktionennäherung (2.30) ergibt.

Wir wollen nun prüfen, inwieweit die VFN die asymptotischen Bedingungen für die Sholl-Funktion erfüllt.
Für große Zeiten gilt

$$\lim_{t\to\infty} P(\underline{r},\underline{r}',t;0) = \varrho_0\, g(r)\, g(r') \frac{\varrho_0}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\check{\underline{r}} = \varrho_0^2\, g(r)\, g(r'), \tag{2.36}$$

d. h. Bedingung (2.8) ist erfüllt.
Für den Distinkt-Teil ergibt sich

$$\lim_{t\to 0} P_D(\underline{r},\underline{r}',t;0) = \varrho_0^2\, g(r)\, g(r')\, g(|\underline{r}-\underline{r}'|). \tag{2.37}$$

Sholl /40/ und Warren /41/ haben darauf hingewiesen, daß dies genau der Kirkwood'sche Näherungsausdruck für die in (2.17) vorkommende statische Dreiteilchen-Korrelationsfunktion $\varrho_0^2 g^{(3)}(\underline{R}_0,\underline{R},\underline{R}')$ ist. Man kann daher davon reden, daß die Vierfunktionennäherung ein dynamisches Analogon der Kirkwood-Näherung ist.

Für den Selbst-Teil gilt:

$$\lim_{t \to 0} P_s(\underline{r},\underline{r}',t;0) = g_0^2\, g^2(r)\, \delta(\underline{r}-\underline{r}'). \tag{2.38}$$

Er erfüllt nicht die Anfangsbedingung (2.16). Da die Anfangsbedingung erfüllt ist, wenn in (2.33) statt g(r) in Anlehnung an den Oppenheim-Bloom-Ausdruck (2.22) $g^{1/2}(r)$ verwendet wird, schlug Sholl /40/ vor, für den Selbst-Teil $g^{1/2}(r)$, für den Distinkt-Teil g(r) zu verwenden. Er stellte jedoch fest, daß eine solche Näherung zu physikalisch nicht sinnvollen negativen Werten von R_q führt und schloß daraus, daß es notwendig ist, für beide Teile der Sholl-Funktion (Selbst- und Distinkt-Anteil) entweder $g^{1/2}(r)$ oder g(r) zu verwenden. Wir wollen im weiteren die Vierfunktionennäherung in der Form (2.30) verwenden.

Für die EFG-Korrelationsfunktion folgt aus (2.30)

$$J_{QQ}^{22}(t) = \frac{g_0}{(2\pi)^3} \int d^3\underline{k}\, |\tilde{u}_Q(\underline{k})|^2\, I(\underline{k},t)\, I_s^*(\underline{k},t). \tag{2.39}$$

Mit dem Faltungsintegral

$$\tilde{S}(\underline{k},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t}\, I(\underline{k},t) I_s^*(\underline{k},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, S(\underline{k},\omega) S_s(\underline{k},\omega-\omega) \tag{2.40}$$

ergibt sich das EFG-Spektrum

$$J_{QQ}^{22}(\omega) = \frac{g_0}{(2\pi)^3} \int d^3\underline{k}\, |\tilde{u}(\underline{k})|^2\, \tilde{S}(\underline{k},\omega). \tag{2.41}$$

Sholl/40/ und Warren /41/ wiesen darauf hin, daß für den Fall, daß $S(k,\omega)$ und $S_S(k,\omega)$ Lorentz-Form mit übereinstimmenden Breiten δ haben, (d. h. $I(\underline{k},o) = S(k)e^{-\delta t}$; $I_S(\underline{k},o) = e^{-\delta t}$) gilt

$$\tilde{S}(k,\omega) = \frac{1}{2} S(k, \frac{\omega}{2}). \qquad (2.42)$$

In diesem Fall geht also die Vierfunktionennäherung in die Dreifunktionennäherung über. Der weitere Vergleich dieser beiden Näherungen soll an Hand expliziter Ausdrücke für $\tilde{S}(k,o)$ am Ende des IV. Kapitels durchgeführt werden.

2.2.5 Resultierende Formel für R_q

Wir können nun die Näherungsausdrücke (2.29) bzw. (2.38) für das EFG-Spektrum in die Ausgangsformel (2.1) einsetzen und erhalten

$$R_q = \frac{3\pi}{80}\left(\frac{eQ_0}{\hbar}\right)^2 \frac{\varrho_0}{(2\pi)^3} f(I,\lambda) \sum_Q \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^3 \underline{k} \left|\tilde{u}_Q(\underline{k})\right|^2 \tilde{S}(\underline{k},o). \qquad (2.43)$$

Ähnlich wie beim Ziman'schen Ausdruck für den elektrischen spezifischen Widerstand /49/

$$\varrho_L = \frac{3\pi m_e^2 \varrho_0}{4\hbar^3 e^2 k_F^6} \int_0^{k_F} dk\, k^3 |w(k)|^2 S(k) \qquad (2.44)$$

(m_e = Masse, e = Ladung des Elektrons, k_F = Fermiwellenzahl
w = lokales Pseudopotential, s. Kapitel III.)

besteht der Integrand von (2.43) aus einem Faktor, der etwas mit den Potentialen zu tun hat (Formfaktor) und einem nur von der Bewegung der Teilchen abhängigen Faktor (Strukturfaktor). Wir wollen $|\tilde{u}_Q(\underline{k})|^2$ daher den EFG-Formfaktor und $\tilde{S}(\underline{k},o)$ dynamischen Strukturfaktor nennen. Man beachte, daß der Formfaktor über g(r) noch von der statischen Struktur der Flüssigkeit abhängt.

III. Elektrische Feldgradienten

Es liegt auf der Hand, daß von entscheidender Bedeutung für die Berechnung quadrupolarer Relaxationsraten ist, welche Ausdrücke man für die von den einzelnen Atomen (bzw. Ionen) hervorgerufenen elektrischen Feldgradienten $u_Q(\underline{r})$ verwendet. Denn der Verlauf des EFG-Formfaktors $|\tilde{u}_Q(\underline{k})|^2$ bestimmt, welche $\underline{k}$-Bereiche des Strukturfaktors $\tilde{S}(\underline{k},o)$ in das Integral in Gl. (2.43) eingehen. Unser Ziel soll es daher in diesem Abschnitt sein, einen möglichst einfachen, aber physikalisch sinnvollen Ausdruck für $u_Q(\underline{r})$ zu entwickeln. Hierfür benötigen wir Informationen darüber, wie sich die extranukleare Ladungsdichte $n(\underline{r})$ im Metall ändert, wenn sich die Orte $\underline{r}_\lambda$ der Atome ändern. Für $n(\underline{r})$ wollen wir den Ansatz machen

$$\begin{aligned} n(\underline{r}) &= n_o(\underline{r}) + \Delta n(\underline{r}), \\ &= n_o(\underline{r}) + \sum_{\lambda=1}^{N-1} \Delta n_e(\underline{r},\underline{r}_\lambda) + N_Z \delta(\underline{r}-\underline{r}_\lambda). \end{aligned} \tag{3.1}$$

$\Delta n_e(\underline{r},\underline{r}_\lambda)$ ist der von den Positionen $\underline{r}_\lambda$ der Atome abhängige Teil der Elektronendichte, und $N_Z\,\delta(\underline{r}-\underline{r}_\lambda)$ ist die Dichte der Kernladungen (N_Z = Kernladungszahl). $n_o(\underline{r})$ ist der Anteil der Ladungsdichte, der von den Ionenbewegungen unabhängig ist. Räumliche und zeitliche Fluktuationen dieses Terms können durch die Eigendynamik der Elektronen hervorgerufen werden. Da wir aber, wie eingangs erwähnt, den Einfluß der Elektronendynamik auf die Quadrupolrelaxation vernachlässigen können, wollen wir diesen Term nicht weiter berücksichtigen.

Der allgemeine Ausdruck für den elektrischen Feldgradienten am Kernort, der von der inhomogenen extranuklearen Ladungsdichte $\Delta n(\underline{r})$ herrührt, lautet /1/:

$$V_Q^{(2)} = 2\sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^3 \underline{r}\, \Delta n(\underline{r}) \frac{1}{r^3} Y_{2Q}(\theta,\phi). \quad (3.2)$$

Mit Hilfe von (3.1) erhalten wir

$$u_Q(\underline{r}_\lambda) = 2\sqrt{\frac{4\pi}{5}} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^3 \underline{r}\, \Delta n_e(\underline{r},\underline{r}_\lambda) \frac{1}{r^3} Y_{2Q}(\theta,\phi) + N_\lambda \frac{1}{r_\lambda^3} Y_{2Q}(\theta_\lambda,\phi_\lambda) \right\}. \quad (3.3)$$

Unser Problem besteht nun darin, einen geeigneten Ausdruck für $\Delta n_e(\underline{r},\underline{r}_\lambda)$ zu bekommen. Eine sehr erfolgreiche Methode um Ladungsdichten und Potentiale in Metallen zu berechnen, ist die Pseudopotentialmethode /51,52/. Sie hat den Nachteil, daß sie nur auf Metalle, die keine unaufgefüllten inneren d- bzw. f-Schalen aufweisen (einfache Metalle) anwendbar ist. Da aber die meisten vorliegenden Relaxationsmessungen an einfachen Metallen durchgeführt wurden (ihr Schmelzpunkt liegt oft verhältnismäßig niedrig), und aus Gründen der Überschaubarkeit, wollen wir uns auf die Behandlung solcher Metalle beschränken.

3.1 Pseudopotential-Methode

3.1.1 Einführung

Die Pseudopotentialmethode geht von der Modellvorstellung der Existenz nahezu freier Leitungselektronen aus. Unterstützt wird diese Modellannahme (abgesehen von der bekannten Beweglichkeit der Ladungsträger) von der Tatsache /52/, daß die elektronische Bandstruktur für viele feste Metalle eine mehr oder weniger starke Störung der Bandstruktur für freie Elektronen

$$E_{\underline{k}}^{(o)} = k^2 \qquad (3.4)$$

ist. (Wir verwenden in diesem Kapitel atomare Einheiten $\hbar = 2m_e = e = 1$; Längen werden in Einheiten des Bohr-Radius $a_o = 0.52917$ Å , Energien in Rydberg-Einheiten $E_{Ryd} = 2.17192 \cdot 10^{-11}$ erg angegeben.)

Im Widerspruch hierzu scheint zu stehen, daß die selbstkonsistenten Potentiale, die man mit Hilfe der Hartree-Fock- Methode (HF) erhält, im Vergleich zur kinetischen Energie $E_o(\underline{k})$ der "fast-freien" Elektronen alles andere als klein sind, so daß eine fast ungehinderte Bewegungsfreiheit von Elektronen auf den ersten Blick nicht möglich erscheint. Der Grund, warum sich dennoch fast-freie Elektronen ausbilden, ist das Pauli-Prinzip. Das relativ starke Hartree-Fock-Potential hat die Entstehung von gebundenen Zuständen ("Rumpfzuständen") zur Folge, die um die Kerne herum lokalisiert sind. Das Pauli'sche Ausschließungsprinzip bewirkt einen quantenmechanischen Abstoßungseffekt, der den größten Teil des HF-Potentials neutralisiert. Die Pseudopotentialmethode unterscheidet nun zwischen Rumpf- und Leitungselektronen. Für letztere wird das HF-Potential durch ein effektives, schwaches Pseudopotential ersetzt. Eine der verschiedenen Pseudopotentialmethoden (s. z. B. /51/) besteht darin, ebene Wellen auf vorgegebenen HF-Rumpfzuständen zu orthogonalisieren (OPW-Methode), eine andere darin, analytische Modellpotentialausdrücke an die physikalischen Eigenschaften des Metalls anzupassen (s. z. B. /53-55/.

Mit Hilfe der OPW-Methode läßt sich ein geschlossener Ausdruck für $n_e(\underline{r},\underline{r}_\lambda)$ ableiten. Dies soll im Unterabschnitt 3.1.3 geschehen. Prinzipiell ist es möglich, die darin vorkommenden Überlappintegrale zwischen ebenen Wellen

und Rumpfzuständen explizit auszuwerten. Da die dadurch entstehenden Ausdrücke jedoch relativ kompliziert und unübersichtlich sind (und angesichts des vergleichsweise rudimentären Charakters der restlichen Theorie), sollen im weiteren Verlauf der Rechnungen die OPW-Potentiale durch Modellpotentiale und die OPW-Ladungsdichten durch einen Modellausdruck ersetzt werden.

3.1.2 Rumpf- und Leitungselektronen

Wir nehmen an, daß die Elektronen jeder molekularen Bewegung der Flüssigkeit folgen, d. h. daß die Abweichungen der Elektronendichte durch die momentanen, statistisch verteilten Positionen $\underline{r}_\lambda$ der Atomkerne geprägt wird. Die Gesamt-Elektronendichte setzen wir als Summe der Absolutquadrate von Einelektronenfunktionen über alle besetzten Zustände $|\psi_\alpha\rangle$ an:

$$n_e(\underline{r}) = -2\sum_\alpha |\psi_\alpha(\underline{r})|^2 = -2\sum_\alpha \langle \underline{r}|\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha|\underline{r}\rangle,$$

$$= -2\left(\sum_c \langle \underline{r}|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\underline{r}\rangle + \sum_{\underline{k}} \langle \underline{r}|\psi_{\underline{k}}\rangle\langle\psi_{\underline{k}}|\underline{r}\rangle\right) = -2\langle \underline{r}|P+K|\underline{r}\rangle. \qquad (3.5)$$

$|\psi_c\rangle$ sind Rumpf-, $|\psi_{\underline{k}}\rangle$ sind Leitungselektronenzustände. P und K sind die zugehörigen Projektoren

$$P = \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \; ; \; K = \sum_{\underline{k}} |\psi_{\underline{k}}\rangle\langle\psi_{\underline{k}}|. \qquad (3.6)$$

Der Faktor 2 kommt von der Summation über die unbeobachteten Spinzustände. Die einzelnen Wellenfunktionen gehorchen einer Einelektron-HF-Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}_{HF}|\psi_\alpha\rangle = (T + V_{HF})|\psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_\alpha\rangle \qquad (3.7)$$

mit einem selbstkonsistenten HF-Potential V_{HF}.

Die Rumpfelektronen sollen in "nullter" Näherung durch HF-Funktionen der freien Atome beschrieben werden:

$$\psi_c(\underline{r}) = \sum_{\lambda=0}^{N-1} \sum_{nlm} \frac{1}{\tilde{r}_\lambda} P_{nl}(\tilde{r}_\lambda) Y_{lm}(\hat{\tilde{r}}_\lambda); \quad \underline{\tilde{r}}_\lambda = \underline{r} - \underline{r}_\lambda, \qquad (3.8)$$

$\hat{\underline{r}}$ ist der Einheitsvektor in Richtung von $\underline{r}$, $P_n(r)$ ist der mit r multiplizierte radiale Anteil der Wellenfunktion und $Y_{lm}(\hat{\underline{r}})$ ist die Kugelfunktion, die zu dem Raumwinkel gehört, in den $\hat{\underline{r}}$ weist.

Die Leitungselektronen-Wellenfunktionen sind, da wir es nicht mit einem Festkörper zu tun haben, keine Blochfunktionen. Wir wollen vielmehr Harrison /51/ folgen und uns vorstellen, das System sei in einen Kasten des Volumens Ω eingeschlossen, sowie periodische Randbedingungen einführen, um $\underline{k}$ als Quantenzahl verwenden zu können.
Wir nehmen an, daß im $\underline{k}$-Raum das Volumen der besetzten Zustände - das Fermi-Volumen - im Zeitmittel eine Kugel ist. Da die Summe aller Leitungselektronenzustände gleich der Gesamtzahl N·Z der Leitungselektronen sein muß, ergibt sich aus dieser Annahme der Radius k_F der Fermi-Kugel (Fermi-Wellenzahl) zu /52/:

$$k_F = \left[3\pi^2 Z \varrho_0\right]^{\frac{1}{3}}, \qquad (3.9)$$

(Z ist die Valenz).

3.1.3 Herleitung eines Ausdruckes für die Elektronendichte mit Hilfe orthogonalisierter ebener Wellen (OPW-Methode)

Eine auf den Rumpfzuständen orthogonalisierte ebene Welle wird durch

$$|OPW_{\underline{k}}\rangle = (1-P)|\underline{k}\rangle \quad ; \quad \langle \underline{r}|\underline{k}\rangle = \frac{e^{i\underline{k}\underline{r}}}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \tag{3.10}$$

definiert. Die Leitungselektronenzustände werden nun als Linearkombinationen solcher OPW's angesetzt:

$$|\psi_{\underline{k}}\rangle = \frac{1}{C}\sum_{\underline{q}} A_{\underline{q}}(\underline{k})|OPW_{\underline{k}+\underline{q}}\rangle. \tag{3.11}$$

C($\underline{k}$) ist ein noch zu bestimmender Normierungsfaktor.
Wir definieren nun die "Pseudozustände"

$$|\phi_{\underline{k}}\rangle = \frac{1}{C}\sum_{\underline{q}} A_{\underline{q}}(\underline{k})\,|\underline{k}+\underline{q}\rangle, \tag{3.12}$$

woraus folgt:

$$|\psi_{\underline{k}}\rangle = (1-P)|\phi_{\underline{k}}\rangle. \tag{3.13}$$

Wie man aus den Gleichungen (3.7) und (3.13) sehen kann, gehorcht die Pseudo-Wellenfunktion einer Schrödingergleichung

$$(T_{\underline{k}} + W_{\underline{k}})|\phi_{\underline{k}}\rangle = E_{\underline{k}}\,|\phi_{\underline{k}}\rangle, \tag{3.14}$$

mit dem Pseudopotential

$$W_{\underline{k}} = V_{HF} + (E_{\underline{k}} - \mathcal{H}_{HF})P. \qquad (3.15)$$

$\phi_k(\underline{r})$ ist nicht eindeutig definiert, da die Addition einer Linearkombination von Rumpffunktionen an $\psi_{\underline{k}}(\underline{r})$ nichts ändert. Diese Eigenschaft wird dazu verwendet, die Matrixelemente von W (W ist im allgemeinen "nicht-lokal", d. h. ein quantenmechanischer Operator) zu minimalisieren, um eine Störungsentwicklung nach W möglichst erfolgreich zu machen. Mit Hilfe von (3.5), (3.6) und (3.13) erhalten wir für die Gesamt-Elektronendichte:

$$n_e(\underline{r}) = -2\langle \underline{r}|P + \frac{1}{C^2}(1-P)L(1-P)|\underline{r}\rangle,$$

$$= -2\langle \underline{r}|P|\underline{r}\rangle - \frac{2}{C^2}\langle \underline{r}|L|\underline{r}\rangle + \frac{2}{C^2}\langle \underline{r}|[P,L]|\underline{r}\rangle. \qquad (3.16)$$

$L = \sum_{\underline{k}} |\phi_{\underline{k}}\rangle\langle\phi_{\underline{k}}|$ ist der Projektor auf die Pseudozustände $\phi_{\underline{k}}$. Der erste Term ist die Rumpfelektronendichte $n_{ru}(\underline{r})$, der zweite die Pseudo-Leitungselektronendichte (oder auch Abschirm-Elektronendichte) $n_{ps}(\underline{r})$, der dritte die Orthogonalisierungs("-Loch")-Elektronendichte $n_{or}(\underline{r})$. Letztere - per definitionem die Differenz zwischen Pseudo- und wahrer Leitungselektronendichte - beschreibt den Effekt der "Vertreibung" der Leitungselektronen aus der Rumpfregion durch die Orthogonalisierung. Dieser Effekt verleiht dem Rumpf eine zusätzliche effektive Ladung, nämlich die orthogonalisierungsladung q_{or}.

$|\phi_{\underline{k}}\rangle$ wird nun bis zur ersten Ordnung im Pseudopotential entwickelt:

$$|\phi_{\underline{k}}\rangle \cong \frac{1}{C}\left(|\underline{k}\rangle + \sum_{\underline{q}\neq 0} A_{\underline{q}}^{(1)}(\underline{k})\,|\underline{k}+\underline{q}\rangle\right), \tag{3.17}$$

$$A_{\underline{q}}^{(1)}(\underline{k}) = \frac{\langle \underline{k}+\underline{q}\,|\,W\,|\,\underline{k}\rangle}{E_{\underline{k}}^{(0)} - E_{\underline{k}+\underline{q}}^{(0)}}\,. \tag{3.18}$$

Harrison /51/ zeigt, daß für ein optimiertes linearisiertes Pseudopotential gilt:

$$\langle \underline{k}|W|\underline{k}+\underline{q}\rangle = \langle \underline{k}+\underline{q}|W|\underline{k}\rangle - (E_{\underline{k}}^{(0)} - E_{\underline{k}+\underline{q}}^{(0)})\langle \underline{k}|P|\underline{k}+\underline{q}\rangle\,. \tag{3.19}$$

Aus (3.17) bis (3.19) und der Relation

$$A_{\underline{q}}^{(1)}(\underline{k}) = A_{-\underline{q}}^{(1)}(-\underline{k})$$

erhält man

$$L \cong \sum_{\underline{k}} \left\{ |\underline{k}\rangle\langle \underline{k}|(1-P) + \sum_{\underline{q}\neq 0} A_{\underline{q}}^{(1)}(\underline{k}) \left(|\underline{k}+\underline{q}\rangle\langle \underline{k}|+|-\underline{k}\rangle\langle -\underline{k}-\underline{q}| \right) \right\}. \tag{3.20}$$

Das Pseudopotential W wird nun als Summe von zu den einzelnen Ionen gehörenden Beiträgen angesetzt (Kern+Rumpf werden als "Ion" bezeichnet, obwohl es im Metall Ionen im eigentlichen Sinne nicht gibt.):

$$\langle \underline{r} | W | \underline{r}' \rangle = \sum_{\lambda=0}^{N-1} \langle \underline{r}-\underline{r}_\lambda | w | \underline{r}'-\underline{r}_\lambda \rangle . \tag{3.21}$$

Es folgt:

$$A_{\underline{q}}^{(1)}(\underline{k}) = \sum_{\lambda=0}^{N-1} e^{-i\underline{q}\underline{r}_\lambda} a_{\underline{q}}(\underline{k}) \tag{3.22}$$

mit

$$a_{\underline{q}}(\underline{k}) = \frac{\langle \underline{k}+\underline{q} | w | \underline{k} \rangle}{(E_{\underline{k}}^{(0)} - E_{\underline{k}+\underline{q}}^{(0)})} \tag{3.23}$$

und wir definieren

$$e(\underline{q}) = \sum_{\underline{k}} a_{\underline{q}}(k) \left(|\underline{k}+\underline{q}\rangle\langle\underline{k}| + |-\underline{k}\rangle\langle -\underline{k}-\underline{q}| \right). \tag{3.24}$$

Aus (3.8) folgt für den Rumpfelektronenprojektor, falls die Rumpfzustände nicht überlappen:

$$\begin{aligned} \langle \underline{r} | P | \underline{r}' \rangle &= \sum_{\lambda=0}^{N-1} \sum_{nlm} \frac{1}{\tilde{r}_\lambda} P_{nl}(\tilde{r}_\lambda) Y_{lm}(\hat{\tilde{r}}_\lambda) \frac{1}{\tilde{r}'_\lambda} P_{nl}(\tilde{r}'_\lambda) Y_{lm}(\hat{\tilde{r}}'_\lambda) \\ &= \sum_{\lambda=0}^{N-1} \langle \underline{r}-\underline{r}_\lambda | p | \underline{r}'-\underline{r}_\lambda \rangle \end{aligned} \tag{3.25}$$

Wir setzen die nun gewonnenen Ausdrücke für die Operatoren L und P in die Gesamtelektronendichte (3.26) ein und erhalten:

$$n_{ru}(\underline{r}) = -2\sum_{\lambda=0}^{N-1} \langle \underline{r}-\underline{r}_\lambda | P | \underline{r}-\underline{r}_\lambda \rangle = \sum_{\lambda=0}^{N-1} n_{ru}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda), \qquad (3.26)$$

$$n_{ps}(\underline{r}) = -\frac{2}{C^2}\langle \underline{r} | \left\{ \sum_{\underline{k}} |\underline{k}\rangle\langle\underline{k}| + \sum_{\underline{q}\neq 0}\sum_{\lambda=0}^{N-1} e^{-i\underline{q}\underline{r}_\lambda}\, \ell(\underline{q}) \right\} | \underline{r} \rangle,$$

$$= \text{const} + \sum_{\lambda=0}^{N-1} n_{ps}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda), \qquad (3.27)$$

$$n_{or}(\underline{r}) = -\frac{2}{C^2}\sum_{\lambda=0}^{N-1} \langle \underline{r}-\underline{r}_\lambda | \left\{ -\sum_{\underline{k}} |\underline{k}\rangle\langle\underline{k}| P \right.$$

$$\left. + \sum_{\underline{q}\neq 0} e^{i\underline{q}\underline{r}_\lambda} \left(\sum_{\mu=0}^{N-1} e^{-i\underline{q}\underline{r}_\mu} \right) \left(p\ell p - [p, \underline{\ell}]_+ \right) \right\} | \underline{r}-\underline{r}_\lambda \rangle, \qquad (3.28)$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{N-1} n_{or}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda).$$

3.1.4 Normierungskonstante und effektive Valenz

Um C(k) zu bestimmen, bilden wir die Norm der Wellenfunkti

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{r}\, |\psi_{\underline{k}}(\underline{r})|^2 = \frac{1}{C^2}\langle \phi_{\underline{k}} | (1-P) | \phi_{\underline{k}} \rangle \cong \frac{1}{C^2}\left(1 - N\langle \underline{k} | p | \underline{k} \rangle \right). \qquad (3.29)$$

Das Pseudopotential W wird nun als Summe von zu den einzelnen Ionen gehörenden Beiträgen angesetzt (Kern+Rumpf werden als "Ion" bezeichnet, obwohl es im Metall Ionen im eigentlichen Sinne nicht gibt.):

$$\langle \underline{r} | W | \underline{r}' \rangle = \sum_{\lambda=0}^{N-1} \langle \underline{r}-\underline{r}_\lambda | w | \underline{r}'-\underline{r}_\lambda \rangle . \tag{3.21}$$

Es folgt:

$$A_{\underline{q}}^{(1)}(\underline{k}) = \sum_{\lambda=0}^{N-1} e^{-i\underline{q}\underline{r}_\lambda} a_{\underline{q}}(\underline{k}) \tag{3.22}$$

mit

$$a_{\underline{q}}(\underline{k}) = \frac{\langle \underline{k}+\underline{q} | w | \underline{k} \rangle}{(E_{\underline{k}}^{(0)} - E_{\underline{k}+\underline{q}}^{(0)})} \tag{3.23}$$

und wir definieren

$$e(\underline{q}) = \sum_{\underline{k}} a_{\underline{q}}(k) \left(|\underline{k}+\underline{q}\rangle\langle\underline{k}| + |-\underline{k}\rangle\langle -\underline{k}-\underline{q}| \right). \tag{3.24}$$

Aus (3.8) folgt für den Rumpfelektronenprojektor, falls die Rumpfzustände nicht überlappen:

$$\langle \underline{r} | P | \underline{r}' \rangle = \sum_{\lambda=0}^{N-1} \sum_{nlm} \frac{1}{\tilde{r}_\lambda} P_{nl}(\tilde{r}_\lambda) Y_{lm}(\hat{\tilde{r}}_\lambda) \frac{1}{\tilde{r}_\lambda'} P_{nl}(\tilde{r}_\lambda') Y_{lm}(\hat{\tilde{r}}_\lambda') \tag{3.25}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{N-1} \langle \underline{r}-\underline{r}_\lambda | p | \underline{r}'-\underline{r}_\lambda \rangle$$

Wir setzen die nun gewonnenen Ausdrücke für die Operatoren L und P in die Gesamtelektronendichte (3.26) ein und erhalten:

$$n_{ru}(\underline{r}) = -2\sum_{\lambda=0}^{N-1} \langle \underline{r}-\underline{r}_\lambda | p | \underline{r}-\underline{r}_\lambda \rangle = \sum_{\lambda=0}^{N-1} n_{ru}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda), \qquad (3.26)$$

$$n_{ps}(\underline{r}) = -\frac{2}{C^2}\langle \underline{r} | \left\{ \sum_{\underline{k}} |\underline{k}\rangle\langle\underline{k}| + \sum_{\underline{q}\neq 0}\sum_{\lambda=0}^{N-1} e^{-i\underline{q}\underline{r}_\lambda}\, \ell(\underline{q}) \right\} | \underline{r} \rangle, \qquad (3.27)$$

$$= \text{const} + \sum_{\lambda=0}^{N-1} n_{ps}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda),$$

$$n_{or}(\underline{r}) = -\frac{2}{C^2}\sum_{\lambda=0}^{N-1} \langle \underline{r}-\underline{r}_\lambda | \left\{ -\sum_{\underline{k}} |\underline{k}\rangle\langle\underline{k}| p + \sum_{\underline{q}\neq 0} e^{i\underline{q}\underline{r}_\lambda} \left(\sum_{\mu=0}^{N-1} e^{-i\underline{q}\underline{r}_\mu} \right) \left(p\ell p - \left[p, \left[p, \ell \right] \right] \right) \right\} | \underline{r}-\underline{r}_\lambda \rangle, \qquad (3.28)$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{N-1} n_{or}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda).$$

3.1.4 Normierungskonstante und effektive Valenz

Um C(k) zu bestimmen, bilden wir die Norm der Wellenfunkti

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{r}\, |\psi_{\underline{k}}(\underline{r})|^2 = \frac{1}{C^2}\langle \phi_{\underline{k}} | (1-P) | \phi_{\underline{k}} \rangle \cong \frac{1}{C^2}\left(1 - N\langle \underline{k} | p | \underline{k} \rangle \right). \qquad (3.29)$$

Die Abweichung des Normierungsfaktors von 1 ist ein Orthogonalisierungseffekt. Er trägt der Tatsache Rechnung, daß die Leitungselektronen die zusätzlichen Ladungen q_{or} abschirmen müssen, damit die elektrische Neutralität gewahrt bleibt. Die sog. effektive Valenz Z wird daher durch

$$Z^* = \frac{1}{N} 2 \sum_{\underline{k}} \frac{1}{C(\underline{k})} = Z + q_{or}. \qquad (3.30)$$

definiert mit

$$q_{or} = \frac{2}{N} \sum_{\underline{k}} \frac{N\langle \underline{k}|p|\underline{k}\rangle}{1 - N\langle \underline{k}|p|\underline{k}\rangle} \approx 2 \sum_{\underline{k}} \langle \underline{k}|p|\underline{k}\rangle. \qquad (3.31)$$

3.1.5 Näherung für die Orthogonalisierungsdichte

Statt des komplizierten Ausdrucks (3.28) wollen wir für die Orthogonalisierungsdichte eine von Harrison /51/ vorgeschlagene Näherung verwenden. Hierfür benötigen wir den expliziten Ausdruck für die Rumpf-Dichte:

$$n_{ru}^{(\lambda)}(\tilde{\underline{r}}_\lambda) = -\sum_{n\ell} \frac{2(2\ell+1)}{4\pi \tilde{r}_\lambda^{\,2}} P_{n\ell}^2(\tilde{r}_\lambda), \qquad (3.33)$$

und für die Orthogonalisierungsladung

$$q_{or} = q_{or}^{(\lambda)} = \sum_{n\ell} 2(2\ell+1) q_{n\ell} = \sum_{n\ell} 2(2\ell+1) \frac{2}{\pi} \int_0^{k_F} dk\, k^2 \left[\int_0^\infty dr\, r\, j_\ell(k\tilde{r}_\lambda) P_{n\ell}(\tilde{r}_\lambda) \right]^2 \qquad (3.34)$$

Die Näherung

$$n_{or}^{(\lambda)}(\tilde{\underline{r}}_\lambda) \tilde{=} \sum_{n\ell} \frac{2(2\ell+1)}{4\pi \tilde{r}_\lambda^2} P_{n\ell}^2(\tilde{r}_\lambda)\, q_{n\ell} \qquad (3.35)$$

besteht in der Annahme, daß die Ortsabhängigkeit der Orthogonalisierungsdichte sich wie die der Rumpfdichte verhält. Man sieht sofort, daß der Ausdruck (3.35) die Bedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^3 \underline{r}\, n_{or}^{(\lambda)}(\underline{r}) = q_{or}$$

erfüllt.

3.1.6 Aufteilung der gesamten extranuklearen Ladungsdichte

Wir sind nun in der Lage, einen Ausdruck für die gesamte extranukleare Ladungsdichte anzugeben, den wir für die Berechnung der elektrischen Feldgradienten brauchen. Eine Übersicht über die verschiedenen in diesem Kapitel vorgenommenen Aufteilungen und Näherungen gibt Abb. 2.

Für die Gesamtladungsdichte können wir schreiben:

$$n(\underline{r}) = \sum_{\lambda=1}^{N-1} N_\lambda \delta(\underline{r}-\underline{r}_\lambda) + g_0 Z^* + \sum_{\lambda=0}^{N-1} n_{ps}^{(\lambda)} + n_{ru}^{(\lambda)} + n_{or.}^{(\lambda)} \qquad (3.36)$$

Zur Berechnung des EFG (3.2) benötigen wir nur den Anteil von $n(\underline{r})$, der von den relativen Ionenlagen $\underline{r}_\lambda$ ($\lambda \neq o$) abhängt. Die verbleibenden isotropen oder bzgl. des NMR-Ions kugelsymmetrischen Terme bilden den uns nicht interessierenden Ladungsanteil, der in (3.1) mit n_o bezeichnet wird.

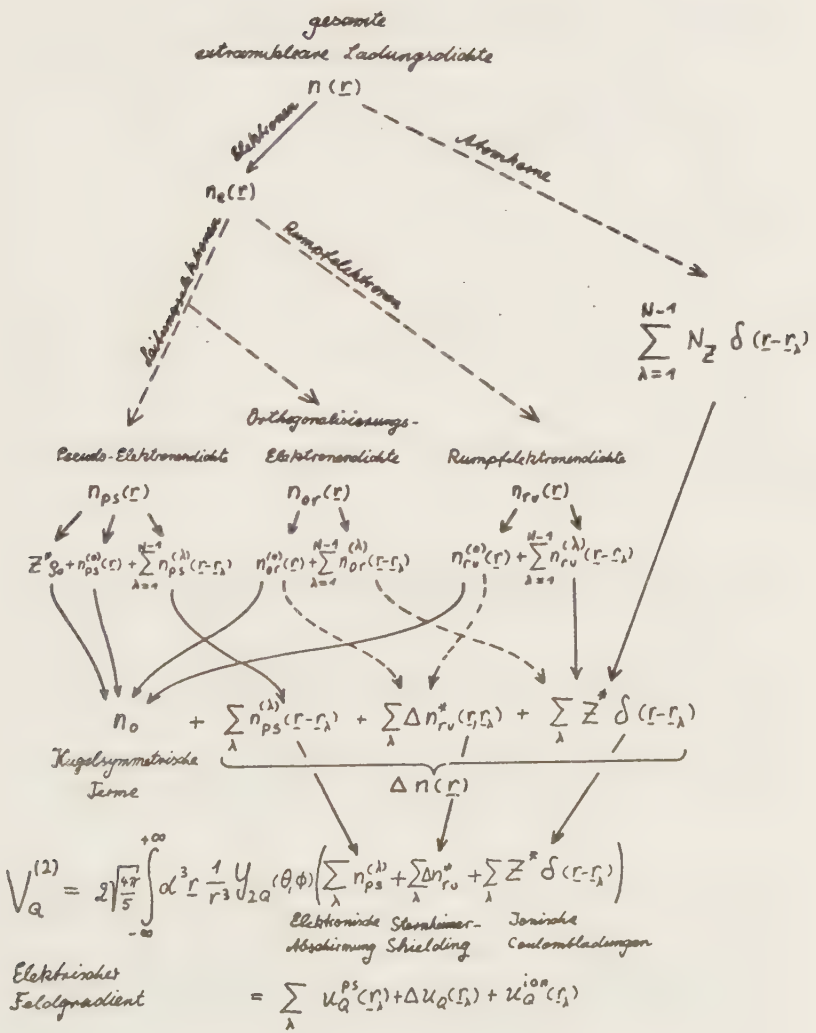


Abb. 2: Aufteilung der extranuklearen Ladungsdichte und deren Verwendung bei der EFG-Berechnung.
– ———— : exakte Umschreibungen; ---------- : Näherungen.

Wir fassen nun die Terme mit $\lambda \neq o$ der Dichten $n_{ru}^{(\lambda)}$ und $n_{or}^{(\lambda)}$ mit den Kernladungen zur Ionendichte $n_{ion}^{(\lambda)}$ zusammen.

$$n_{ion}^{(\lambda)} = N_\lambda \delta(\underline{r}-\underline{r}_\lambda) + n_{ru}^{(\lambda)} + n_{or}^{(\lambda)} \qquad \lambda \neq 0 \qquad (3.37)$$

und nähern sie durch ionische Punktladungen an:

$$n_{ion}^{(\lambda)} \cong Z^* \delta(\underline{r}-\underline{r}_\lambda). \qquad (3.38)$$

$n_{ru}^{(o)*} = n_{ru}^{(o)} + n_{or}^{(o)}$ nennen wir effektive Rumpfladungsdichte, und es ergibt sich

$$n_{ru}^{(o)*} = \sum_{n\ell} \frac{2(2\ell+1)}{4\pi r^2} P_{n\ell}(r)\left(1+\varrho_{n\ell}\right). \qquad (3.39)$$

Für die Gesamtladungsdichte erhalten wir nun

$$n(\underline{r}) = n_{ru}^{(o)*}(\underline{r}) + \sum_{\lambda=1}^{N-1} n_{ion}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda) + \sum_{\lambda=1}^{N-1} n_{ps}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda) + \varrho_o Z^* + n_{ps}^{(o)}. \qquad (3.40)$$

Die beiden letzten Terme sind kugelsymmetrisch und gehören daher zu n_o. Würde man annehmen, daß die Rumpfelektronen nicht von den übrigen Elektronen und den Ionen gestört würden, wäre $n_{ru}^{(o)*}(\underline{r})$ ebenfalls kugelsymmetrisch. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn man den Einfluß der übrigen Terme auf die Rumpfelektronen berücksichtigt. Die hierdurch hervorgerufende Polarisation des Rumpfes - der Sternheimer'sche Antishieldingeffekt - ist, wie wir im Abschnitt

3.3 sehen werden, ebenfalls von den Positionen der übrigen Ionen abhängig:

$$n_{r\nu}^{(0)*} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \Delta n_{r\nu}^{*}(\underline{r},\underline{r}_\mu) + \text{kugelsymm.} \qquad (3.41)$$

Wir können nun schreiben:

$$\Delta n(\underline{r}) = \sum_{\lambda=1}^{N-1} \left(\Delta n_{r\nu}^{*}(r,r_\lambda) + n_{ion}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda) + n_{ps}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda) \right). \qquad (3.42)$$

Für den von dem Einzelion am Ort $\underline{r}_\lambda$ abhängenden EFG ergibt sich:

$$u_Q(\underline{r}_\lambda) = 2\sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{r}\, \frac{1}{r^3} Y_{2Q}(\hat{\underline{r}}) \left(\Delta n_{r\nu}^{*}(\underline{r},\underline{r}_\lambda) + n_{ion}^{(\lambda)} + n_{ps}^{(\lambda)} \right). \qquad (3.43)$$

Wir können nun eine zu (3.42) analoge Aufteilung machen:

$$u_Q(\underline{r}_\lambda) = \Delta u_Q(\underline{r}_\lambda) + u_Q^{ion}(\underline{r}_\lambda) + u_Q^{ps}(\underline{r}_\lambda). \qquad (3.44)$$

3.2 Leitungselektronen-EFG und lineare Abschirmtheorie

3.2.1 Die Fouriertransformierten des EFG und der Elektronendichte

Um den Anteil $u_Q^{ps}(\underline{r}_\lambda)$ zu berechnen, führen wir zweckmäßigerweise eine Fouriertransformation durch:

$$\mathcal{U}_Q^{\rho s}(\underline{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^3 \underline{r}_\lambda \, e^{i\underline{q}\underline{r}_\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^3 \underline{r} \, n_{\rho s}^{(\lambda)}(\underline{r}-\underline{r}_\lambda) \, f_Q(\underline{r}) \qquad (3.45)$$

mit

$$f_Q(\underline{r}) = 2\sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{1}{r^3} Y_{2Q}(\hat{\underline{r}}) \,. \qquad (3.46)$$

Nach dem Faltungstheorem erhält man

$$\mathcal{U}_Q^{\rho s}(\underline{q}) = n_{\rho s}^{(\lambda)}(\underline{q}) \, f_Q(\underline{q}) \,. \qquad (3.47)$$

Unter Verwendung der Multipolentwicklung der vektoriellen Exponentialfunktion $\exp(i\underline{q}\cdot\underline{r})$ kann man zeigen (s. Anhang A)

$$f_Q(\underline{q}) = -2\sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{4\pi}{3} Y_{2Q}(\hat{\underline{q}}) \qquad (3.48)$$

und aus (3.27) in Verbindung mit (3.24) ergibt sich

$$n_{\rho s}^{\lambda}(\underline{q}) = -\frac{4}{c^2} \sum_{\underline{k}} a_{\underline{q}}(\underline{k}) \,, \qquad (3.49)$$

$$\cong -4 \sum_{\underline{k}} a_{\underline{q}}(k) \,.$$

wenn wir uns auf Terme erster Ordnung beschränken.

3.2.2 Abschirmpotential und dielektrische Funktion

Im Pseudopotential w ist der Teil mit enthalten, der mit der Dichte n_{ps} selbst über die Poissongleichung zusammenhängt:

$$-w_1(q) = \frac{8\pi}{q^2} n_{ps}^{(\lambda)}(q). \tag{3.50}$$

(Der Index λ wird im weiteren weggelassen.)
Der Rest von w

$$w_0 = w - w_1 \tag{3.51}$$

ist das unabgeschirmte ("nackte") Pseudopotential. Für das (nicht von $\underline{k}$ abhängende) Abschirmpotential w_1 kann die Integration über $\underline{k}$ sofort ausgeführt werden. Man definiert:

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\underline{k}} \frac{1}{E_{\underline{k}}^{(0)} - E_{\underline{k}+\underline{q}}^{(0)}} = \frac{1}{4} \chi_0(q) = -\frac{k_F}{(4\pi)^2} g\left(\frac{q}{2k_F}\right). \tag{3.52}$$

χ_0 heißt Lindhard'sche Abschirmfunktion und es ist

$$g(x) = \frac{1-x^2}{2x} \ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right| + 1. \tag{3.53}$$

Die Abschirmfunktion steht mit der Hartree-dielektrischen Funktion $\varepsilon_0(q)$ in folgender Verbindung:

$$\chi_0(q) = \frac{q^2}{8\pi}(1-\varepsilon_0). \tag{3.54}$$

Definiert man die allgemeine Suszeptibilität durch $n_{ps}(q) = -\chi(q)\,w_0(q)$, so ergibt sich hieraus:

$$\chi(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - \frac{8\pi}{q^2}\chi_0(q)}. \tag{3.55}$$

("Random-Phase-Approximation"). An dieser Stelle kann man eine Korrektur für den Einfluß der Austauschwechselwirkung und der Elektron-Elektron-Korrelationen einfügen:

$$\chi(q) = \frac{q^2}{8\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon(q)} - 1\right) = \frac{\chi_0(q)}{1 - \frac{8\pi}{q^2}\left(1 - f_{xc}(q)\right)\chi_0(q)}. \tag{3.56}$$

Für $f_{xc}(q)$ gibt es eine Reihe von Modellen (s. z. B. /56/). Um die Wirkung einer solchen Korrektur auf unsere Berechnungen zu studieren, wählen wir als Beispiel die Modellfunktion von Kleinman /57/:

$$f_{xc}(q) = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{1+\xi\left(\frac{k_F}{q}\right)^2} + \frac{1}{\xi\left(\frac{k_F}{q}\right)^2}\right);\quad \xi = \frac{2}{1+\frac{0.153}{\pi k_F}}. \tag{3.57}$$

Für die Ladungsdichte n_{ps} ergibt sich:

$$n_{ps}(q) = -\frac{q^2}{8\pi} w_{1,} = -Z^* w_N^1. \tag{3.58}$$

w_N^1 heißt normiertes Abschirmpotential.

Für den elektrischen Feldgradienten ergibt sich:

$$u_Q^{ps}(\underline{q}) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\,\frac{1}{3}\,q^2\,w_1(q)\,Y_{2Q}(\hat{\underline{q}}),$$
$$= \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,\frac{8\pi}{3}\,Z^*\,w_N^1(q)\,Y_{2Q}(\hat{\underline{q}}). \qquad (3.59)$$

Diesen Ausdruck können wir mit der Fouriertransformierten des ionischen EFG (3.38) zusammenfassen:

$$u_Q^{ext}(\underline{q}) = u_Q^{ion}(\underline{q}) + u_Q^{ps}(q) = -2\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\,\frac{1}{3}\,q^2\,\phi(q)\,Y_{2Q}(\hat{\underline{q}}) \qquad (3.60)$$

mit

$$\phi(q) = \frac{4\pi Z^*}{q^2} - \frac{1}{2}\,w_1(q). \qquad (3.61)$$

Zur Unterscheidung vom Rumpf-EFG nennen wir u_Q^{ext} den "externen" EFG, obwohl die beteiligten Abschirm-Ladungsdichten auch innerhalb des Rumpfes vorhanden sind. Mit Hilfe der Fouriertransformierten von (3.61)

$$\phi(r) = \frac{Z^*}{r}\left(1 - \frac{2}{\pi}\int_0^\infty dq\,\frac{\sin(qr)}{q}\,w_N^1(q)\right) \qquad (3.62)$$

können wir den externen EFG in der Form schreiben, wie sie von Sholl 1967 /5/ angegeben wurde:

$$u_Q^{ext}(\underline{r}) = 2\sqrt{\frac{4\pi}{45}}\,v_2(r)\,Y_{2Q}(\hat{\underline{r}}) \qquad (3.63)$$

mit

$$v_2(r) = r \frac{\alpha}{\alpha r}\left(\frac{1}{r}\frac{\alpha}{\alpha r}\phi(r)\right) \qquad (3.64)$$

3.2.3 Elektrischer Feldgradient und metallisches Paarpotential

In einigen bisherigen Arbeiten über dieses Thema /40,48/ hat es dadurch Unklarheiten gegeben, daß $\phi(r)$ mit dem effektiven metallischen Paarpotential

$$V(r) = 2\frac{(Z^*)^2}{r}\left(1 - \frac{2}{\pi}\int_0^\infty dq\, \frac{\sin(qr)}{q} F_N(q)\right) \qquad (3.65)$$

verwechselt wurde. $F_N(q)$ ist der normierte Formfaktor der Bandstrukturenergie des Metalls ("normierte Energie-Wellenzahlcharakteristik") /54/:

$$F_N(q) = \left(w_N^*(q)\right)^2 - \frac{q^2\Omega}{4\pi Z^{*2}} \sum_{\underline{k}} \frac{\langle \underline{k}|w|\underline{k}+\underline{q}\rangle\langle \underline{k}+\underline{q}|w|\underline{k}\rangle}{E^{(0)}_{\underline{k}} - E^{(0)}_{\underline{k}+\underline{q}}} \,. \qquad (3.66)$$

Der Vergleich von (3.58) und (3.66) zeigt, daß der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Ausdrücken darin besteht, daß das Pseudopotential linear ins Abschirmpotential, jedoch quadratisch ins Paarpotential eingeht.

3.2.4 Modellpotential von Ashcroft

Da, wie aus (3.66) hervorgeht, das normierte Abschirmpotential für die Berechnung des Paarpotentials benötigt wird, könnte man zur Berechnung des EFG $w_N^1(q)$ aus schon vorhandenen V(r)-Berechnungen entnehmen. Wir wollen diesen Weg jedoch nicht einschlagen, sondern für das "nackte" Pseudopotential einen einfachen analytischen Ausdruck /56/ verwenden

$$\langle \underline{k}+\underline{q} | w_0 | \underline{k} \rangle \cong - \frac{8\pi Z^*}{q^2 \Omega} \cos(qR_c), = \frac{w_0(q)}{\Omega} \quad ^{+}) \qquad (3.67)$$

Die Fouriertransformierte von (3.67) ist ein Coulombpotential, das innerhalb einer Kugel mit dem Radius R_c gleich null gesetzt wird ("Empty-Core-Potential")

$$w_0(r) = \begin{cases} -\frac{2Z^*}{r} & r \geq R_c, \\ 0 & r < R_c. \end{cases} \qquad (3.68)$$

$^{+}$) Im Ausdruck (3.67) ist eine Inkonsistenz enthalten: Man kann zeigen /59/, daß für ein lokales Pseudopotential (d.h. für ein Potential, für welches $\langle \underline{k}+\underline{q} | w | \underline{k} \rangle$ unabhängig von $\underline{k}$ ist) die effektive Valenz $Z^* = Z$ sein muß. Es müßte daher korrekterweise Z^* durch Z ersetzt werden. Andererseits kann man näherungsweise $\langle \underline{k}+\underline{q} | w | \underline{k} \rangle$ durch $\langle \underline{k}_F+\underline{q} | w | \underline{k}_F \rangle$ ersetzen (halblokale Näherung) und den Ashcroft'schen Ausdruck (3.67) nicht als Ersatz für das Pseudopotential, sondern als Näherung für das Matrixelement $\langle \underline{k}_F+\underline{q} | w | \underline{k}_F \rangle$ betrachten. In diesem Fall ist die Beibehaltung von Z^* sinnvoll. Wir werden jedoch unten noch sehen, daß für den EFG der Unterschied zwischen Z^* und Z im Vergleich mit anderen Effekten keine sehr große Rolle spielt. S. hierzu /60,61,62/.

Der Fitparameter R_c kann entweder mit Hilfe der Ziman-Formel (2.44) an den gemessenen spezifischen Widerstand angepaßt oder so gewählt werden, daß der Wert q_o, für den das Pseudopotential verschwindet, mit dem entsprechenden Wert bei anderen Pseudopotentialen übereinstimmt. Mit Hilfe von (3.67) erhält das normierte Abschirmpotential die einfache Form

$$w_N^{\wedge}(q) = \cos(qR_c)\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \tag{3.69}$$

Ganz ähnlich (aber nicht gleich!) ist der Ausdruck für $F_N(q)$

$$F_N(q) = \cos^2(qR_c)\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \tag{3.70}$$

Die Formel für den EFG, die wir im weiteren verwenden wollen, ergibt sich zu /63/:

$$u_Q^{ext}(\underline{r}) = 2\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Z^* Y_{2Q}(\hat{\underline{r}})\left(\frac{1}{r^3} - \frac{2}{3\pi}\int_0^\infty dq\, q^2 j_2(qr)\cos(qR_c)\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\right). \tag{3.71}$$

Sholl /64/ hat darauf hingewiesen, daß (3.71) in den aus einem abgeschirmten lokalen Pseudopotential $w_o(q)$ abgeleitete Ausdruck /5/

$$u_Q^{ext}(\underline{r}) = 2\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_{2Q}(\underline{r})\,\frac{1}{6\pi^2}\int_0^\infty dq\, q^4 j_2(qr)\,\frac{w_o(q)}{\varepsilon(q)} \tag{3.72}$$

übergeht, falls $\underline{r} > R_c$.

3.3 Polarisation der Rumpfelektronen (Sternheimer-Effekt)

3.3.1 Stationäre Störungstheorie mit dem externen EFG als Störung

Der Rumpfelektronenanteil des elektrischen Feldgradienten am Kernort kommt durch die Abweichung ("Polarisation") der Rumpfwellenfunktionen von ihrer durch den Hartree-Fock-Hamiltonoperator gegebenen Form $\psi_o(\underline{r})$ im "externen" EFG-Potential zustande. /65/
Für die ungestörte Wellenfunktion $\psi_o(\underline{r})$ gilt

$$(\mathcal{H}_o^{HF} - E_o)|\psi_o\rangle = 0. \tag{3.73}$$

Separiert man nun nach (3.8) den radialen Anteil der Rumpffunktion ab:

$$\langle \underline{r}|\psi\rangle = \sum_{nem} \frac{1}{r} P_{ne}(r) Y_{em}(\hat{\underline{r}}), \tag{3.74}$$

so erhält (3.74) die Form (Radialgleichung):

$$\left[-\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_o^{HF} - E_o\right] P_{ne}(r) = 0. \tag{3.75}$$

Das Wechselwirkungspotential zwischen einem Rumpfelektron und der äußeren Ladungsdichte $n_{ion} + n_{ps}$, die von einem einzelnen Ion am Ort $\underline{r}_\mu$ herrührt, hat die Form

$$\mathcal{H}_1(\underline{r},\underline{r}_\mu) = -2\int_{-\infty}^{+\infty} d^3r' \frac{n_{ion}(\underline{r}'-\underline{r}_\mu) + n_{os}(\underline{r}'-\underline{r}_\mu)}{|r-r'|}, \tag{3.76}$$

$$= -\sum_{K=0}^{\infty} h_1^{(K)}(r,r_\mu) P_K(\cos(\alpha)), = \sum_K \mathcal{H}_1^{(K)}. \tag{3.77}$$

α ist der Winkel zwischen $\underline{r}$ und $\underline{r}_\mu$. Wir legen nun die z-Achse unseres Koordinatensystems in die Richtung von $\underline{r}_\mu$, so daß gilt $\alpha = \theta_{\underline{r}}$.

Mit Hilfe des Quadrupolterms K=2 von (3.76) als Störung kann man die Wellenfunktion in 1. Ordnung berechnen.
Mit (3.38) und (3.57) ergibt sich

$$h_1^{(2)}(r,r_\mu) = 20\frac{z^*}{\pi}\int_0^\infty dq\, j_2(qr) j_2(qr_\mu)\phi_N(q), \tag{3.78}$$

wobei

$$\phi_N(q) = 1 - 2\omega_N^1(q). \tag{3.79}$$

Die Störungstheorie liefert

$$(\mathcal{H}_0^{HF} - E_0)|\psi_1\rangle = -(\mathcal{H}_1^{(2)} - E_1^{(2)})|\psi_0\rangle. \tag{3.80}$$

mit

$$E_1^{(2)} = \langle \psi_0 | \mathcal{H}_1^{(2)} | \psi_0 \rangle . \tag{3.81}$$

Es muß stets gelten

$$\langle \psi_1 | \psi_0 \rangle = 0 . \tag{3.82}$$

Da $\langle \underline{r} | \psi_1 \rangle$ dieselbe Winkelabhängigkeit wie

$$\begin{aligned} \langle \underline{r} | \mathcal{H}_1^{(2)} | \psi_0 \rangle &= -\sum_{n\ell m} h_1^{(2)} \frac{1}{r} P_2(\cos\theta)\, P_{n\ell}^{(0)} Y_{\ell m}(\hat{\underline{r}}), \\ &= -\sum_{n\ell m\lambda} h_1^{(2)} \frac{1}{r} \sqrt{\tfrac{4\pi}{5}}\, \alpha_{0m-m}^{2\ell\lambda}\, P_{n\ell}^{(0)} Y_{\lambda m}^{*}(\hat{\underline{r}}) \end{aligned} \tag{3.83}$$

hat (Def. und Eigenschaften von $\alpha_{m_1 m_2 m_3}^{\ell_1 \ell_2 \ell_3}$ siehe Anhang C), machen wir für $\langle \underline{r} | \psi_1 \rangle$ den Ansatz

$$\langle \underline{r} | \psi_1 \rangle = \sum_{n\ell m\lambda} \sqrt{\tfrac{4\pi}{5}}\, \alpha_{0m-m}^{2\ell\lambda} \frac{1}{r} P_{n\ell\to\lambda}^{(1)}(r)\, Y_{\lambda m}^{*}(\hat{\underline{r}}) . \tag{3.84}$$

Die Terme mit $\ell = \lambda$ nennt man radiale Anregung, diejenigen mit $\ell \neq \lambda$ Winkelanregung.
Aus Gleichung (3.80) ergibt sich nun (s. z. B. /66/)

$$\left[-\left(\frac{\alpha}{\alpha r}\right)^2 + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} + V^{HF} - E_{n\ell} \right] P_{n\ell\to\lambda}^{(1)}(r) = \left(h_1 - \langle h_1 \rangle_{n\ell} \right) P_{n\ell}^{(0)}(r) . \tag{3.85}$$

(Der Index 2 bei $h_1^{(2)}$ wurde weggelassen; Mittelwerte s. Anh.B)

Gleichung (3.85) (Sternheimer-Gleichung) mit der Nebenbedingung (3.82) für jedes r_μ zu lösen, erfordert erheblichen numerischen Aufwand, den wir durch Anwendung der Variationsmethode von Das und Bersohn umgehen wollen /67,68/.

3.2.3 Variationsmethode von Das und Bersohn

Das Variationsprinzip besteht darin, den Mittelwert der Energie

$$E \cong \frac{\langle \psi_0 + \psi_1 | \mathcal{H}_0^{HF} + \mathcal{H}_1^{(2)} | \psi_0 + \psi_1 \rangle}{\langle \psi_0 + \psi_1 | \psi_0 + \psi_1 \rangle} \qquad (3.86)$$

als Funktional einer Versuchsfunktion für $\psi_1(\underline{r})$ zu minimalisieren. In zweiter Ordnung der Störungstheorie ergibt sich

$$E \cong E_0 + E_1 + \sum_{n\ell\lambda} \langle \psi_1^{n\ell\to\lambda} | (\mathcal{H}_0 - E_0) | \psi_1^{n\ell\to\lambda} \rangle + 2 \langle \psi_1^{n\ell\to\lambda} | \mathcal{H}_1^{(2)} | \psi_1^{n\ell\to\lambda} \rangle$$

$$= E_0 + E_1 + \sum_{n\ell\lambda} \phi_2^{n\ell\to\lambda} + \phi_1^{n\ell\to\lambda} . \qquad (3.87)$$

Für die Wellenfunktion $P_{n\ell\to\lambda}^{(1)}$ wird nun der Ansatz gemacht

$$P_{n\ell\to\lambda}^{(1)}(r) = \sum_{\rho=0}^{f} \alpha_\rho r^\rho R_1(r, r_\mu) P_{n\ell}^{(0)}(r), \qquad (3.88)$$

wobei f eine nichtnegative ganze Zahl ist.
Im Falle der Radialanregung muß die Wellenfunktion noch orthogonalisiert werden (Bedingung (3.8)):

$$P^{(1)}_{n\ell\to\ell} = \sum_{\nu=0}^{f} \alpha_\nu \left(r^\nu h_1 - \langle r^\nu h_1 \rangle_{n\ell} \right) P^{(0)}_{n\ell}(r) \tag{3.89}$$

Nach einigen Umformungen und partiellen Integrationen, die im Anhang C durchgeführt werden, erhält man für die Energiefunktionen ϕ_1 und ϕ_2

$$\phi_1^{n\ell\to\lambda}(r_\mu) = -2\beta_{e\lambda} \frac{4Z^{*2}}{r_\mu^6} \sum_{\nu=0}^{f} E_\nu^{n\ell\to\lambda}(r_\mu)\, \alpha_\nu(r_\mu), \tag{3.90}$$

$$\phi_2^{n\ell\to\lambda}(r_\mu) = \beta_{e\lambda} \frac{4Z^{*2}}{r_\mu^6} \sum_{\nu=0}^{f} \sum_{\nu'=0}^{f} E_{\nu\nu'}^{n\ell\to\lambda}(r_\mu)\, \alpha_\nu(r_\mu)\, \alpha_{\nu'}(r_\mu); \tag{3.91}$$

$$\beta_{e\lambda} = \frac{4}{5}(2\ell+1)(2\lambda+1)\begin{pmatrix} 2 & \ell & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2; \tag{3.92}$$

$$E_\nu^{n\ell\to\lambda}(r_\mu) = \frac{r_\mu^6}{8Z^{*2}} \left\langle r^\nu h_1(r,r_\mu) \left[h_1(r,r_\mu) - \langle h_1(r,r_\mu) \rangle_{n\ell} \delta_{e\lambda} \right] \right\rangle_{n\ell}, \tag{3.93}$$

$$E_{\nu\nu'}^{n\ell\to\lambda}(r_\mu) = \frac{r_\mu^6}{8Z^{*2}} \left(\lambda(\lambda+1) - \ell(\ell+1) \right) \left\langle r^{\nu+\nu'-2} \left[h_1(r,r_\mu) \right]^2 \right\rangle_{n\ell} \tag{3.94}$$

$$+ \frac{r_\mu^6}{8Z^{*2}} \left\langle r^{\nu+\nu'-2} \left[(\nu-3) h_1(r,r_\mu) + f_1(r,r_\mu) \right] \left[(\nu'-3) h_1(r,r_\mu) + f_1(r,r_\mu) \right] \right\rangle_{n\ell};$$

$$f_1(r,r_\mu) = 20 \frac{Z^*}{\pi} \int_0^\infty dq \cdot qr \cdot j_1(qr)\, j_2(qr_\mu)\, \phi_N(q). \tag{3.95}$$

Minimalisierung der Summe $\phi_1 + \phi_2$ bzgl. der Parameter α_ν ergibt folgendes lineare Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} E_{00} & E_{01} & \cdots & E_{0f} \\ E_{10} & E_{11} & \cdots & E_{1f} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ E_{f0} & E_{f1} & \cdots & E_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \\ E_1 \\ \vdots \\ E_f \end{pmatrix}. \tag{3.96}$$

3.3.3 Shielding-EFG

Wir können nun den von den gestörten Rumpfelektronen produzierten elektrischen Feldgradienten berechnen:

$$\Delta u_0(r_\mu) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^3 \underline{r}\, \Delta n_{rv}(r, r_\mu) \frac{1}{r^3} P_2(\cos\theta). \tag{3.97}$$

In erster Näherung gilt

$$\Delta n_{rv}(\underline{r}, \underline{r}_\mu) = -4 \psi_0(\underline{r}) \psi_1(\underline{r}, \underline{r}_\mu). \tag{3.98}$$

Mit (3.83), (3.88) und (3.89) folgt

$$\Delta u_0(r_\mu) = -2 \sum_{n\ell\lambda} \beta_{\ell\lambda} \sum_{\nu=0}^{f} \alpha_\nu^{n\ell\to\lambda}(r_\mu) \left\langle \frac{1}{r^3} \left(r^\nu h_{n\ell} - \langle r^\nu h_{n\ell} \rangle \delta_{\ell\lambda} \right) \right\rangle_{n\ell}. \tag{3.99}$$

Nehmen wir die genäherte Orthogonalisierungsdichte mit hinzu, so ergibt sich

$$\Delta u_0(r_\mu) = -2 \sum_{n\ell\lambda} (1 - q_{n\ell}) \sum_{\nu=0}^{f} \alpha_\nu^{n\ell\to\lambda}(r_\mu) \left\langle \frac{1}{r^3} \left(r^\nu h_{n\ell} - \langle r^\nu h_{n\ell} \rangle \delta_{\ell\lambda} \right) \right\rangle. \tag{3.100}$$

3.3.4 Ionischer Antishieldingfaktor

Wenn die Störung der Rumpfelektronen durch eine Punktladung gegeben ist, gilt $\phi_N(q) \equiv 1$ und das Integral in (3.79) ergibt (S. A15) in Anhang A) $r_<^2/10r_>^3$, so daß wir haben

$$h_1^{ion} = 2Z^* \frac{r_<^2}{r_>^3}, \tag{3.101}$$

$$f_1^{ion} = \begin{cases} 10 Z^* r^2/r_\mu^3 & r<r_\mu, \\ 5 Z^*/r & r=r_\mu, \\ 0 & r>r_\mu. \end{cases} \tag{3.102}$$

($r_>$ = max(r,r_μ), $r_<$ = min(r,r_μ)). Man sieht, falls r_μ stets größer als r ist, werden die Ausdrücke E_ν und $E_{\nu\nu'}$ unabhängig von r_μ. Sie haben dann die Form

$$E_{\nu,ion}^{n\ell\to\lambda} = \langle r^{\nu+2}[r^2 - \langle r^2\rangle_{n\ell}\delta_{\ell\lambda}]\rangle_{n\ell}, \tag{3.103}$$

$$E_{\nu\nu',ion}^{n\ell\to\lambda} = \left(\lambda(\lambda+1) - \ell(\ell+1) + (\nu'+2)(\nu+2)\right)\langle r^{\nu+\nu'+2}\rangle_{n\ell}. \tag{3.104}$$

Der Sternheimer'sche Antishieldungfaktor wird nun durch

$$\Delta\kappa_0^{ion}(r_\mu) = -\gamma_\infty \frac{2Z^*}{r_\mu^3} \tag{3.105}$$

definiert, und es ergibt sich

$$\gamma_\infty = \sum_{n\ell\lambda} \gamma_\infty^{n\ell\to\lambda} = \sum_{n\ell\lambda\nu} 2\beta_{\ell\lambda}\alpha_\nu^{n\ell\to\lambda}\left\langle \frac{1}{r^3}\left(r^{\nu+2} - \langle r^{\nu+2}\rangle\delta_{\ell\lambda}\right)\right\rangle_{n\ell}, \tag{3.106}$$

und mit Orthogonalisierungskorrektur

$$\gamma_\infty^* = \sum_{n\ell\lambda} (1-q_{n\ell})\gamma_\infty^{n\ell\to\lambda} \tag{3.107}$$

3.4 Numerische Ergebnisse für Ga und Absolutwert von R_q

In diesem Abschnitt wollen wir am Beispiel von Gallium die Eigenschaften der numerisch berechneten elektrischen Feldgradienten (3.71) und (3.100) diskutieren und die sich daraus ergebenden Zahlenwerte von R_q mit den Meßwerten vergleichen. Für die Fermi-Wellenzahl verwenden wir den in /53/ angegebenen Wert k_F = 0.8776 a.u.$^{-1}$, der einem spez. Volumen von Ω/N = 19.5 Å^3 entspricht. Ein Wert für den Ashcroft-Parameter R_c wird für Ga in der Literatur nicht angegeben. Wir bestimmen ihn mit Hilfe der Ziman-Formel (2.44) für den elektrischen spez. Widerstand ϱ_L. Wählt man R_c = 1.05 a.u., so erhält man den am Meßwert ϱ_L = 26 $\mu\Omega$cm /69/ am nächsten liegenden Wert ϱ_L = 30 $\mu\Omega$cm. (s. hierzu Teilabschnitt 5.3). Der sich aus dem Ashcroft-Potential mit diesem Parameter ergebende Formfaktor wird an derselben Stelle zu null wie die in /53/ für festes Ga angegebenen Formfaktoren.
Um die Abhängigkeit der berechneten elektrischen Feldgradienten vom interatomaren Abstand r_μ übersichtlicher darstellen zu können, definieren wir folgende normierte EFG-Funktion:

$$\xi(r_\mu) = \frac{r_\mu^3}{3z^*}\, v_2(r_\mu). \tag{3.108}$$

Falls $\underline{r}_\mu$ parallel zur z-Achse ist, gilt

$$\xi(r_\mu) = \frac{r_\mu^3}{2z^*}\, u_0(r_\mu). \tag{3.109}$$

Offensichtlich ist

$$\xi^{ion}(r_\mu) \equiv 1, \tag{3.110}$$

$$\Delta\xi^{ion}(r_\mu) = -\gamma_\infty . \tag{3.111}$$

und es folgt

$$\Delta\xi(r_\mu) = -\frac{r_\mu^3}{2^+}\sum_{ne\,\lambda\nu}\beta_{e\lambda}\alpha_\nu^{ne\to\lambda}\left\langle\frac{1}{r^3}\left(r^\nu h_{\lambda\cdot} - \langle r^\nu h_{\lambda\cdot}\rangle_{ne}\delta_{\alpha\lambda}\right)\right\rangle_{ne.} \tag{3.112}$$

$\Delta\xi(r_\mu)$ wollen wir Shielding-Funktion nennen.
Um die günstigste Anzahl von Termen in der Entwicklung (3.87) (d.h. die optimale Zahl f) herauszufinden, wurden systematisch die ionischen Antishieldingfaktoren und die induzierten Energien $E = \sum_\nu E_\nu + \sum_{\nu\nu'} E_{\nu\nu'}$, berechnet. Das Ergebnis ist in Tab. 1 angegeben. Man sieht aus der Tabelle, daß sich für f=4 die niedrigsten Energien ergeben. Die zugehörigen Werte für γ_∞ stimmen gut mit denen von Sternheimer /70/ überein. Da sich bei f=2 etwa die gleichen Werte ergeben, wurden, um Rechenaufwand zu sparen, die Funktionen $\Delta\xi(r)$ nicht mit f=4, sondern mit f=2 berechnet. (Das und Bersohn /67/ verwenden ebenfalls Versuchsfunktionen mit f=2; das für die Berechnung von Tab. 1 verwendete Rechenprogramm reproduziert die in /67/ angegebenen Ergebnisse für Na.) Als Rumpf-Wellenfunktionen wurden analytische Slater-Orbitale /71,72/ verwendet. (S. Anhang B).

Einzelbeiträge:	f=0	f=1	f=2	f=3	f=4	f=5	f=6
1s→d	0.045	-0.513	-0.112	0.043	-0.132	0.059	0.019
2s→d	0.107	0.081	0.111	0.114	0.109	0.085	0.089
2p→f	0.124	0.071	0.087	0.080	0.092	0.086	0.085
2p→p	-0.688	-0.559	-0.613	-0.597	-0.615	-0.596	-0.595
3s→d	0.280	0.179	0.303	0.410	0.286	0.215	0.082
3p→f	0.412	-0.069	0.278	0.530	0.248	0.295	0.066
3p→p	-12.434	3.818	-6.603	-18.362	-5.576	-9.176	-1.771
3d→g	0.727	0.244	0.277	0.286	0.286	0.286	0.275
3d→d	-4.829	-3.825	-3.817	-3.810	-3.800	-3.810	-3.818
3d→s	-2.546	-1.578	-1.743	-2.226	-3.159	-2.213	-1.677
Radialer Antishieldingfaktor:							
	-17.95	-0.57	-11.03	-22.77	-9.99	-13.58	-6.18
Zugehörige Energie:							
	-0.619	-0.852	-1.001	-1.186	-0.983	-0.977	-0.935
Gesamter Antishieldingfaktor:							
	-18.80	-2.15	-11.83	-23.53	-12.26	-14.77	-7.25
Zugehörige Energie:							
	0.858	-2.379	-3.325	-4.127	-4.551	-3.824	-3.084

Tab. 1: Ionische Antishieldingfaktoren für Ga, mit verschiedenen Werten von f nach der Methode von Das und Bersohn berechnet. Die zugehörigen Energieausdrücke (s. (3.93) und (3.94) sind ebenfalls angegeben (reduzierte Einheiten).

Zur Abschätzung des Orthogonalisierungseffektes wurden die q_n für Ga, Ge, In, Sn und Sb berechnet (Tab. 2). Man sieht, daß dort, wo der Sternheimereffekt groß ist (nämlich bei den äußeren p-Orbitalen), der Orthogonalisierungseffekt sehr klein ist. Daher soll die Orthogonalisierungskorrektur für den Sternheimereffekt im weiteren unberücksichtigt bleiben.

Eine Frage, die sich in diesem Zusammenhang stellt, ist, ob der Orthogonalisierungseffekt nicht durch die Anwendung der Näherung (3.35) künstlich so gering ausfällt. Eine explizite Berechnung der Orthogonalisierungsdichte und ihres Einflusses auf den Sternheimereffekt, die diese Frage klären könnte, übersteigt jedoch den Rahmen dieser Arbeit.

Metall	Ga	Ge	In	Sn	Sb
$k_F(au^{-1})$	0.8776	0.8776	0.7972	0-8674	0.8986
$q_{n\ell}$ für:		(Wert für Ga)			
1s	0.000085	0.000083	0.000016	0.000019	0.000020
2s	0.0042	0.0036	0.00068	0.00082	0.00085
2p	0.000021	0.0000017	0.00000085	0.0000012	0.0000012
3s	0.079	0.066	0.0096	0.011	0.012
3p	0.0062	0.0047	0.00012	0.00016	0.00017
3d	0.0020	0.00097	0.0000014	0.0000020	0.0000021
4s	-	-	0.11	0.12	0.12
4p	-	-	0.012	0.015	0.014
4d	-	-	0.0043	0.0042	0.0033
Z^*	3.224	4.178	3.360	4.403	5.388

Tab.2 Orthogonalisierungsbeiträge $q_{n\ell}$ und effektive Valenzen Z^* für einige Metalle

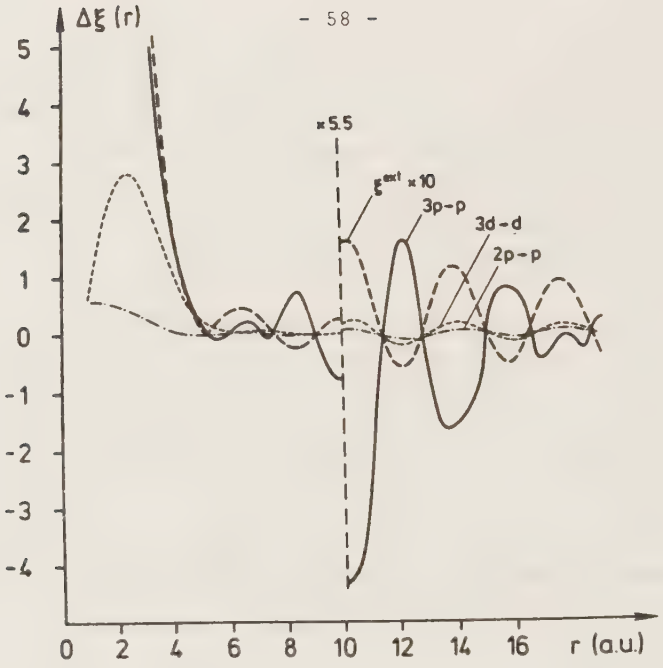


Abb. 3: Shieldingfunktionen $\Delta\xi^{n\ell\to\ell}$ für Ga (radiale Anregungen

---

In den Abbildungen 3 bis 5 werden verschiedene nach (3.112) berecnnete Shielding-Funktionen mit dem externen EFG $\xi^{ext}(r_\mu)$ verglicheh. Die Fouriertransformationen (3.71), (3.78) und (3.95) wurden mit Hilfe des Fast-Fourier-Programms von Cooley und Tukey /73/ numerisch durchgeführt. (Summation von 1024 Funktionswerten mit den Intervallbreiten $q \leq 0.075\ \text{Å}^{-1}$) Wie im Fall der ionischen Antishieldingfaktoren (Tab. 1) wird der Hauptanteil des Sternheimereffekts durch die radialen Anregungen (Abb. 3) hervorgerufen, während die Winkelanregungen (Abb. 4) relativ klein sind (von derselben Größenordnung wie der externe EFG). Um die einzelnen metallischen Shieldingfunktionen mit den ionischen zu verglei-

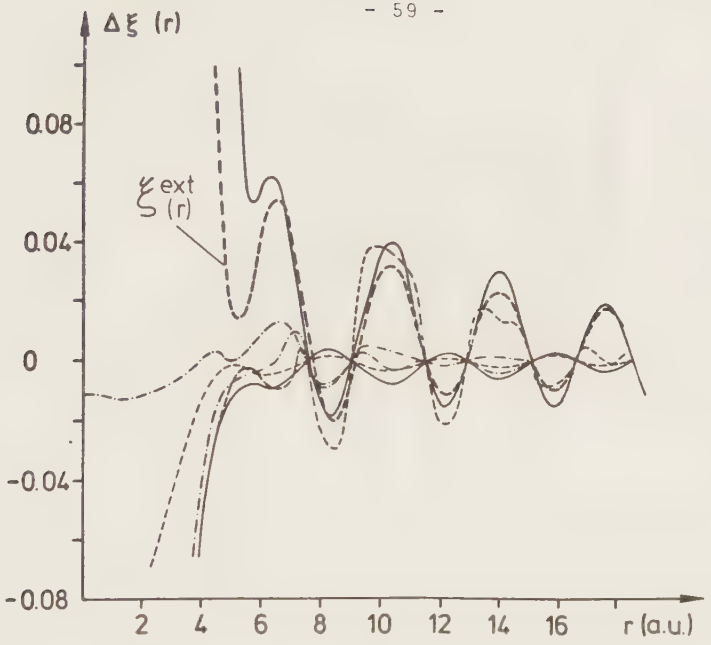


Abb. 4: Shieldingfunktionen $\Delta\xi^{n\ell\to\lambda}$ für Ga (Winkelanregungen)

---

chen, wurde in Abb. 5 ihr Quotient $-\Delta\xi/\gamma_\infty$ für die Anregungen der äußersten Schale (n = 3) zusammen mit $\xi^{ext}(r_\mu)$ aufgetragen. Wenn $\Delta\xi$ gleich $-\gamma_\infty\xi^{ext}$ (wie beim ionischen Effekt) wäre, müßten die Kurven mit ξ^{ext} übereinstimmen. Man sieht, daß die zum p-Orbital gehörenden Kurven am meisten von ξ^{ext} abweichen, während bei den s- und d-Winkelanregungen die Kurven zwar nicht deckungsgleich mit der externen EFG-Kurve, aber zu ihr proportional sind. Da $\Delta\xi(r_\mu)$ also i. allg. nicht proportional zu $\xi^{ext}(r_\mu)$ ist, kann man auch bei der Berechnung von

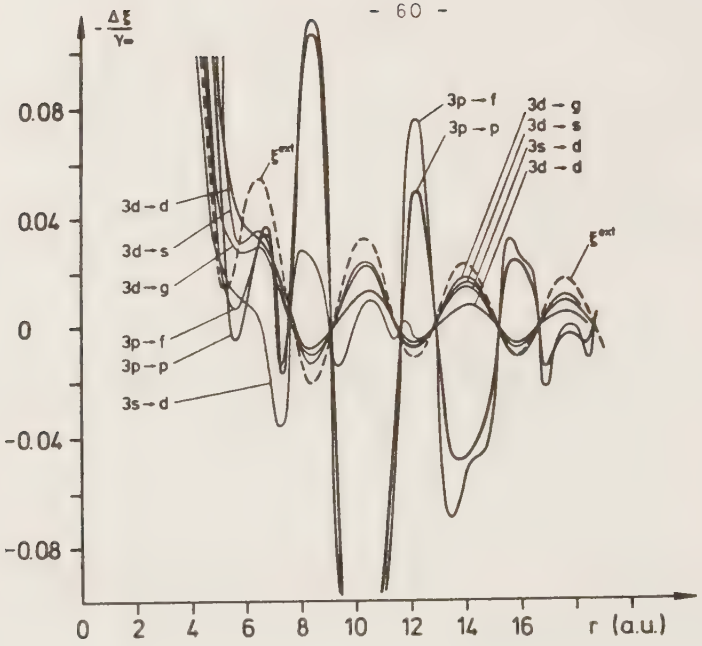


Abb. 5: Shieldingfunktionen $\Delta\xi^{n\ell\to\lambda}$ für Ga, dividiert durch den ionischen Antishieldingfaktor $-\gamma_\infty^{n\ell\to\lambda}$.

$$\xi(r_\mu) = \Delta\xi(r_\mu) + \xi^{ext}(r_\mu). \qquad (3.113)$$

keinen "Antishieldingfaktor" vor die Klammer ziehen. Man kann aber einen "effektiven Antishieldingfaktor" definieren, indem man einfach die mit ξ berechnete Relaxationsrate R_q durch die mit ξ^{ext} berechnete Rate R_q^{ext} dividiert und aus dem Quotient die Wurzel zieht:

$$\gamma_{eff} = \left[R_q / R_q^{ext}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (3.114)$$

Um diese Formel verwenden zu können, müssen wir uns - im Vorgriff auf das nächste Kapitel - entscheiden, welchen Ausdruck wir für $\tilde{S}(\underline{k},o)$ verwenden. Da wir annehmen wollen, daß es keine große Rolle für den Absolutwert der Quadrupolrelaxationsrate spielt, welches dynamische Modell für den Strukturfaktor verwendet wird, nehmen wir für die Abschätzung der Größenordnung von R_q den aus der Vineyard-Näherung und dem freien Diffusionsmodell /47/ folgenden Ausdruck

$$\tilde{S}(\underline{k},o) = \tfrac{1}{2}\, S(k,o) = S(k)/2\pi D k^2 \qquad (3.115)$$

wo S(k) der statische Strukturfaktor (s.u) ist. Für die Relaxationsrate ergibt sich:

$$R_1 = f(I,\lambda)\left(\frac{e^2 Q_0 z^*}{\hbar}\right)^2 \frac{g_0}{15 D} \int_0^\infty \alpha k\, F^2(k)\, S(k) \qquad (3.116)$$

mit der normierten Funktion

$$F(k) = \frac{1}{z^*} \int_0^\infty \alpha r\, r^2 j_2(kr)\, g(r)\, v_2(r) = 3 \int_0^\infty \frac{\alpha r}{r} j_2(kr)\, g(r)\, \xi(r) \qquad (3.117)$$

Der effektive Antishieldingfaktor erhält dadurch die explizite Form

$$\left[\frac{\int_0^\infty \alpha k\, F^2(k)\, S(k)}{\int_0^\infty \alpha k\, F_{ext}^2(k)\, S(k)} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (3.118)$$

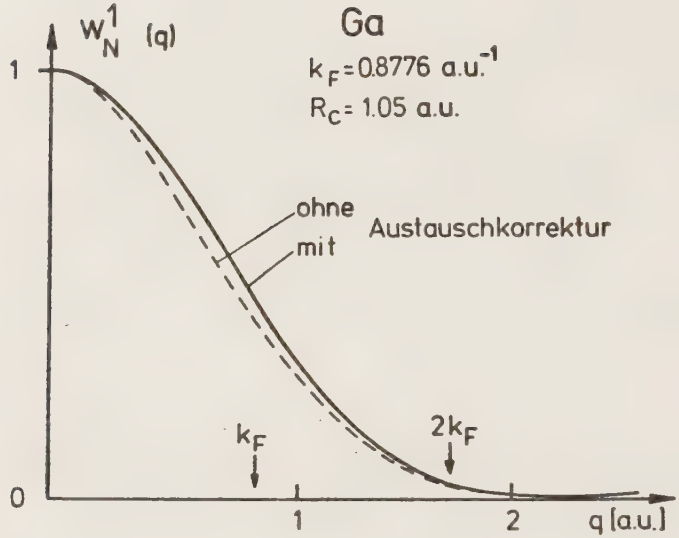


Abb. 6: Normierte Abschirmfunktion $w_N^1(q)$ für Gallium.

Für Ga erhalten wir den Wert γ_{eff} = 15.2, ein Wert, der größer als der des ionischen Antishieldingfaktors $1-\gamma_\infty$ = 10.5 /70/ bzw. 13.5 (Tab. 1) ist.
Bei der Berechnung der Absolutgröße von R_q stellt sich heraus , daß von entscheidender Bedeutung ist, welche Form man für die dielektrische Funktion $\varepsilon(q)$ verwendet. Nimmt man die Hartree-Funktion (3.54),so erhält man für Ga^{69} (R_c = 1.05, k_F = 0.8776, I = 3/2, Q_o = 0.19 bn) den Wert R_q = 82 s^{-1} gegenüber dem Meßwert /33/ R_q = 354 $\pm$ 100 s^{-1}.
Fügt man die von Kleinman /55/ vorgeschlagene Korrektur

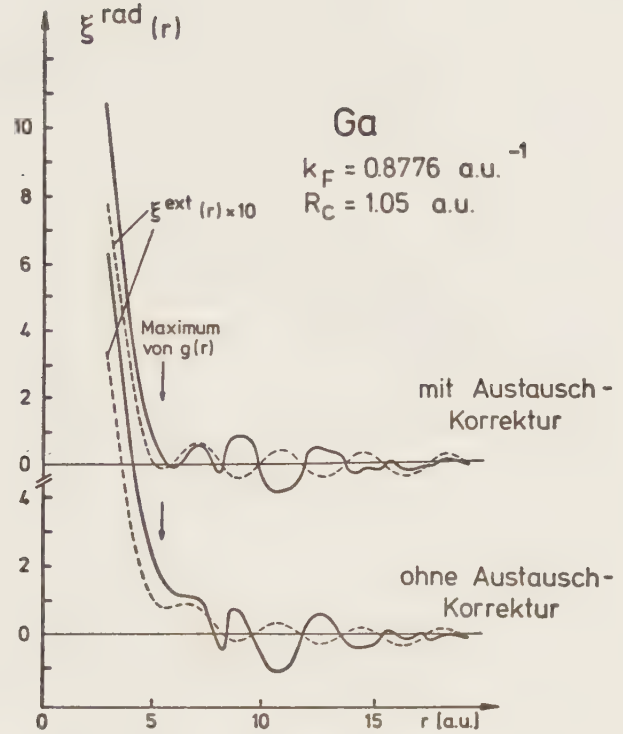


Abb. 7: EFG-Funktionen $\xi(r)$ für Gallium

(3.56) hinzu, so ergibt sich der viel zu kleine Wert $R_q = 1.3\ s^{-1}$. Wie dieser kleine Wert zustande kommt, kann man sich anhand von Abb. 7 klar machen. Aus (3.117) ist ersichtlich, daß das Integral hauptsächlich davon abhängt, welchen Wert $\xi(r)$ an der Stelle des Maximums der Paarverteilungsfunktion g(r) (durch einen Pfeil gekennzeichnet) annimmt. An dieser Stelle ist die unter Einbezug der Austauschkorrektur berechnete EFG-Funktion fast null, während die ohne diese Korrektur berechnete Funktion dort erheblich von null abweicht.

Die zugehörigen normierten Abschirmpotentiale $w_N^1(q)$, die in Abb. 6 dargestellt sind, unterscheiden sich demgegenüber nicht sehr stark voneinander. Wir ziehen die Schlußfolgerung, daß der Absolutwert der berechneten metallischen elektrischen Feldgradienten sehr stark von den Einzelheiten der für die elektronische Ladungsdichte verwendeten Modellfunktionen abhängt. In unserem konkreten Fall (Gallium) führt die Austauschkorrektur zusammen mit der Verwendung des Ashcroft'schen Modellpotentials zu unphysikalischen Resultaten. (Auf einen ähnlichen Fall, bei dem der teilweise, aber nicht vollständige Einbezug der Austauschwechselwirkung schlechtere Ergebnisse liefert als die Hartree-Näherung,hat Harrison /51/ im Zusammenhang mit OPW-Pseudopotentialberechnungen hingewiesen.)

Um verläßliche theoretische Werte für die Amplituden der EFG-Fluktuationen im flüssigen Metall zu bekommen,ist es daher notwendig, weniger grobe, d. h. nicht-lokale Pseudopotentiale zur Berechnung von $\xi(r)$ heranzuziehen (s. z. B. /74.75/). Weiterhin wäre es wichtig, die Konsistenz der aus den verwendeten Pseudopotentialen berechneten Paarpotentiale mit den verwendeten Paarverteilungsfunktionen g(r) zu überprüfen /76/.

Ebenso wäre es wichtig, zu klären, ob die Rückwirkung des Sternheimereffekts auf die "ungestörten Zustände" (Selbstkonsistenzeffekt, s. /77/) oder auf die Leitungselektronen nicht zusätzliche Effekte liefern, die man nicht vernachlässigen kann.

Ein weiterer, hier nicht berücksichtigter Effekt, der sich auf die Größenordnung der fluktuierenden Feldgradienten auswirken kann, hat seinen Ursprung in Abweichungen vom Modell quasi-freier Leitungselektronen (in diesem Kapitel vorausgesetzt). Berechnet man z. B. mit Hilfe der atomaren 4p-Valenz-funktion für ein Ga-Atom den Antishieldingfaktor nach (3.105), so ergibt sich der Wert $\gamma_\infty^{4p \to p} = -164$.

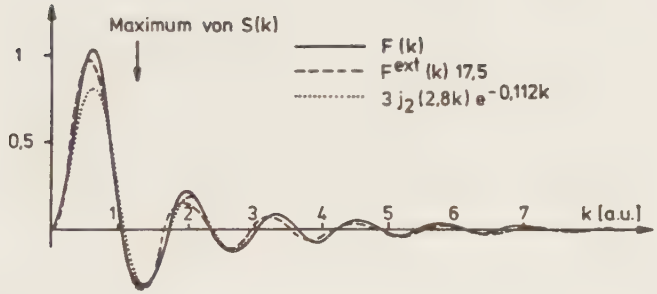


Abb. 8: EFG-Formfaktor-Funktion F(k) (s. (3.117) für Ga.

Wenn also im flüssigen Metall die Leitungselektronen auch nur kleine Beimischungen von solchen lokalisierten Valenzfunktionen haben, so ist zu erwarten, daß sich dies stark auf den EFG am Kernort auswirkt. Darauf, daß solche p-artigen Leitungselektronen zum EFG im Festkörper einen wichtigen Beitrag liefern, wurde schon hingewiesen /80/. +)

+) Eine ausführliche qualitative Betrachtung der verschiedenen möglichen Beiträge zum metallischen EFG wird in der kürzlich erschienenen Arbeit von K. W. Lodge /78/ gegeben. Besondere Beachtung findet dort die in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigte Störung der Leitungselektronen durch das Kernquadrupolmoment, sowie der Einfluß des durch

Eingedenk der gemachten Voraussetzungen können wir nicht den Anspruch erheben, verläßliche Aussagen über die Absolutgröße der elektrischen Feldgradienten machen zu können. Die berecheten EFG-Funktionen sollen uns vielmehr dafür dienen, einen Anhaltspunkt dafür zu bekommen, welchen Verlauf die Funktion F(k) im allgemeinen hat. Wie wir in den nächsten Kapiteln sehen werden, wird hierdurch bestimmt, welche Teile des Dichtefluktuationsspektrums bei der Quadrupolrelaxation eine Rolle spielen. In Abb. 8 ist F(k) zusammen mit $F^{ext}(k)\cdot 17.5$ über k aufgetragen. Wie man sieht, kann F(k) relativ gut durch eine exponentiell schwach gedämpfte sphärische Besselfunktion zweiter Ordnung (S. Anhang A)

$$F(k) = A \cdot j_2(k \cdot 2.8)\, e^{-0.112 \cdot k} \qquad (3.119)$$

angepaßt werden. Man sieht, daß F(k) und $F^{ext}(k)$ nicht zueinander proportional sind.

---

den Sternheimereffekt polarisierten Rumpfes auf die Leitungselektronen. Lodge weist darauf hin, daß es zur Berechnung des EFG im Metall prinzipiell notwendig ist, die Schrödingergleichung für Rumpf- und Leitungselektronen selbstkonsistent zu lösen. Die Arbeit enthält allerdings keine numerischen Berechnungen, so daß ein Vergleich mit den Ergebnissen der Vorliegenden Arbeit nicht möglich ist.

IV. Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

4.1 Allgemeine Definitionen

4.1.1 Einführung

Um die Drei- und Vierfunktionennäherung für die Quadrupolrelaxationstheorie anwenden zu können, ist es wichtig, die Eigenschaften der Streugesetze $S(\underline{k},\omega)$ und $S_S(\underline{k},\omega)$ kennenzulernen. Wie schon angedeutet, kann man die beiden Funktionen prinzipiell mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten bestimmen. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt für unelastische Neutronenstreuung gilt (s. z. B. /39,47, 81/):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_1}{k_0}\left[b_{coh}^2\, S(\underline{k},\omega) + b_{incoh}^2\, S_S(\underline{k},\omega)\right] + \delta(\underline{k})\text{-Terme} \qquad (4.1)$$

$\hbar\underline{k} = \hbar(\underline{k}_1 - \underline{k}_0)$ ist der Impuls-, $\hbar\omega$ der Energieübertrag, b_{coh} und b_{incoh} sind die kohärenten bzw. inkohärenten Streulängen, und Ω ist der Raumwinkel, in den gestreut wird.

Wenn die Streulängen spinabhängig sind, kann man die beiden Terme in (4.1) separieren. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, systematisch experimentell bestimmte Streugesetze in die Näherungsausdrücke (2.43) einzusetzen und das Ergebnis der Rechnung mit gemessenen R_q zu vergleichen. Für eine solche Systematik liegen jedoch bei weitem zu wenig Messungen von $S(\underline{k},\omega)$ vor. Zum einen werden die Spektren oft nur für wenige Winkel aufgenommen, so daß Meßwerte stets nur für eine beschränkte Anzahl von k-Werten existieren, dann gibt es kaum Messungen der Temperaturabhängigkeit von $S(\underline{k},\omega)$ oder Messungen in Legierungen,und schließlich enthalten die Meßdaten noch Beiträge, die von der in (4.1) nicht berücksichtigten Vielfachstreuung herrühren.

Aus diesem Grunde, aber auch, um die physikalischen Ursachen der die Quadrupolrelaxation bewirkenden Dichteschwankungen

verstehen zu können, wollen wir für $S(\underline{k},\omega)$ und $S_S(\underline{k},\omega)$ analytische Modellausdrücke verwenden, die in der Theorie der diffusiven und kollektiven Bewegungen in der Flüssigkeit verwendet werden.

Für den Grenzbereich relativ langer Wellenlängen (Lichtstreuung, $k < 10^5 cm^{-1}$) kann man die Van Hove-Funktion aus den linearisierten hydrodynamischen Gleichungen berechnen /82/. Wie jedoch aus dem Verlauf des EFG-Formfaktors ersichtlich ist (Abb. 8), benötigen wir $S(\underline{k},\omega)$ und $S_S(\underline{k},\omega)$ für Wellenzahlen $0.5 \leq k \leq 6$ $\AA^{-1}$. Dies ist der für Neutronenstreuung zugängliche Bereich, in dem die linearisierte Hydrodynamik nicht mehr anwendbar ist, bzw. verallgemeinert werden muß /83/.

4.1.2 Kettenbruch-Darstellung

Analytische Näherungsausdücke für die Dichte-Dichtekorrelationsfunktion kann man sehr übersichtlich in Form der Mori'schen Kettenbruchentwicklung /84 - 88/ darstellen. Da die "Spektralfunktion" $S(\underline{k},\omega)$ positiv definit und gerade in ω ist, kann man die Laplace-Transformierte der intermediären Streufunktion $I(\underline{k},t)$ folgendermaßen in einen Kettenbruch entwickeln:

$$G_{\underline{k}}(p) = \int_0^\infty dt\, e^{-pt} I(\underline{k},t) = \cfrac{\nu_0}{p + \cfrac{\nu_1}{p + \ddots \cfrac{\nu_n}{p + M_n(\underline{k},p)}}} \qquad (4.2)$$

Man kann zeigen (S. Anhang D):

$$\mathrm{Re}\{G_{\underline{k}}(i\omega+0)\} = \pi S(\underline{k},\omega), \qquad (4.3)$$

(d. h. $S(\underline{k},\omega)$ ist die zur retardierten Greenschen Funktion $G_{\underline{k}}(p)/2\pi i$ gehörende Spektralverteilung.)

$G_{\underline{k}}(i\omega)$ ist mit der verallgemeinerten Suszeptibilität $\chi(\underline{k},\omega)$ (oder auch Responsefunktion), der zentralen Größe in der linearen Antworttheorie, über das Fluktuations-Dissipations-theorem (s. z. B. /87,89/ und Anhang D)

$$\chi(\underline{k},\omega) = \beta \varrho_0 \left(-I(\underline{k},t=0) - G_{\underline{k}}(-i\omega+0) \right) \tag{4.4}$$

verbunden. Mit (4.3) ergibt sich die bekanntere Relation

$$Im\left\{ \chi(\underline{k},\omega) \right\} = -\pi \beta \omega \varrho_0 S(\underline{k},\omega) . \tag{4.5}$$

$M_n(\underline{k},p)$ sind die Laplace-Transformierten von Gedächtnis-(Memory-)funktionen, die in verallgemeinerten Langevin-Gleichungen des Typs

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} I(\underline{k},t) + \int_0^t \partial\tau \, M_0(\underline{k},t-\tau) I(\underline{k},\tau) , \\ &\frac{\partial}{\partial t} M_n(\underline{k},t) + \int_0^t \partial\tau \, M_{n+1}(\underline{k},t-\tau) M_n(\underline{k},\tau) \end{aligned} \tag{4.6}$$

auftreten. Für die Gedächtnisfunktion n-ter Ordnung gilt

$$M_n(\underline{k},t=0) = \nu_{n+1}(k) . \tag{4.7}$$

Ein wichtiger Vorteil der Kettenbruchdarstellung besteht in der Möglichkeit, die Koeffizienten ν_n so wählen zu können, daß die Momenten-Summenregeln

$$c\lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} \partial\omega \, \omega^2 S(\underline{k},\omega) = (-1)^{\frac{\lambda}{2}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^{\lambda} I(\underline{k},t) \Big|_{t=0} \tag{4.8}$$

von vorneherein erfüllt sind. (λ ist stets gerade. Wenn wir uns auf (4.8) beziehen, wollen wir von der λ-Summenregel sprechen.)
Das geschieht, indem die Laplacetransformierte der Kurzzeitentwicklung von $I(\underline{k},t)$

$$G_{\underline{k}}(p) = \int_0^\infty dt\, e^{-pt} \left\{ \sum_\lambda \frac{t^\lambda}{\lambda!} \left[\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^\lambda I(\underline{k},t) \right]_{t=0} \right\} = \sum_{\substack{\lambda \\ \text{gerade}}} (-1)^{\frac{\lambda}{2}} \frac{c_\lambda}{p^{\lambda+1}} \qquad (4.9)$$

mit der Entwicklung von (4.2) nach p^{-1} verglichen wird.
Das Resultat für die ersten vier Glieder ist /85/:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= c_0 , \\ \nu_1 &= c_2/c_0 , \\ \nu_2 &= c_4/c_2 - c_2/c_0 , \\ \nu_3 &= (c_6 - 2c_4c_2 - c_2^3)/(c_4 - c_2^2) - \nu_2 . \end{aligned} \qquad (4.10)$$

Je weiter man in der Kettenbruchentwicklung (4.2) geht, desto besser wird das Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktion wiedergegeben. Andererseits ist - im Gegensatz zu (4.9) - die Entwicklung (4.2) auch für große Zeiten sinnvoll. Die zu (4.2) analoge Entwicklung kann man natürlich auch für die Selbst-Funktion $G_{\underline{k}}^S(p)$ durchführen.

Die zur Berechnung der ν_λ-Koeffizienten benötigten Momente c_λ ergeben sich aus den Gleichgewichtseigenschaften der Flüssigkeit (s. z. B. /46/ und Anhang E).

$$\begin{aligned} c_0 &= S(k) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 j_0(kr)\big(g(r)-1\big), \\ c_2 &= k^2/\beta m , \\ c_4 &= (k^2/\beta m)^2 \left[3 + \frac{\beta\rho_0}{k^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{r}\; g(r)\big(1-\cos(kz)\big)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V(r) \right], \end{aligned} \qquad (4.11)$$

$$c_0^S = 1,$$

$$c_2^S = k^2/\beta m,$$

$$c_4^S = (k^2/\beta m)^2\left[3 + \frac{\beta g_0}{k^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{r}\, g(r)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V(r)\right], \qquad (4.12)$$

$\beta = 1/k_B T$ und m ist die Teilchenmasse.
$c_0 = S(k)$ ist (bis auf δ-Funktionsterme) der Strukturfaktor der Wirkungsquerschnitte für nicht-energieaufgelöste Neutronen- und Röntgenstreuung. Solche Messungen liegen für fast alle Metalle vor, an denen Quadrupolrelaxationsexperimente durchgeführt wurden. Die radiale Verteilungsfunktion läßt sich aus S(k) mit Hilfe von

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 g_0 r}\int_0^\infty dk\, \sin(kr)\, k\,(S(k)-1) \qquad (4.13)$$

berechnen. Ein Modellausdruck für das Paarpotential V(r) ist im Zusammenhang mit den elektrischen Feldgradienten im vorigen Kapitel angegeben worden.

Analytische Ausdrücke für die Momente c_6 und c_8, die die statische Drei- bzw. Vierteilchenkorrelationsfunktion enthalten, wurden in /90,91/ angegeben.

Für das vierte Moment von $S_S(\underline{k},\omega)$ ergibt sich aus der Pseudopotentialtheorie folgender einfacher Ausdruck (S. Anhang E):

$$c_4^S = (k^2/\beta m)^2\,(3 + s^2/k^2) \qquad (4.14)$$

mit

$$S^2 = \beta \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V(r) \right\rangle = \frac{2}{3}\beta z^2 e^2 \left(2\pi g_0 + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dq\, q^2 F_N(q) \left(S(q) - 1 \right) \right) . \qquad (4.15)$$

Um das kohärente Moment c_4 zu berechnen, muß man entweder die erforderliche zweimalige Fouriertransformation explizit durchführen, oder man kann den Näherungsausdruck /88,92/

$$C_4 \cong (k^2/\beta m) \left[3 + \frac{S^2}{R^2} \left(1 - j_0(kd) + 2 j_2(kd) \right) \right] \qquad (4.16)$$

verwenden. d ist - ähnlich wie in (3.119)-ein effektiver Ionendurchmesser.

4.1.3 Longitudinale Strom-Stromkorrelationsfunktion

Wir wollen die z-Achse unseres Koordinatensystems in Richtung von $\underline{k}$ legen, wie dies schon bei der Herleitung von (4.11) und (4.12) geschehen ist.
Die longitudinale Strom-Strom-Korrelationsfunktion ist dann gegeben durch

$$C_{\parallel}(\underline{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\lambda\mu} \left\langle v_\lambda^z(0)\, e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda(0)}\, v_\mu^z(t)\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu(t)} \right\rangle , \qquad (4.17)$$

wobei $\underline{v}_\lambda(t) = \frac{\partial}{\partial t} \underline{R}_\lambda(t)$. $\qquad (4.18)$

(für die Komponenten von $\underline{v}$ senkrecht zu $\underline{k}$ kann man eine zu (4.17) analoge transversale Korrelationsfunktion definieren.)

Aus der Teilchenzahlerhaltung ergibt sich ein Zusammenhang mit $S(k,\omega)$ (Kontinuitätsgleichung):

$$C_{\parallel}(\underline{k},\omega) = \left(\frac{\omega}{k}\right)^2 S(\underline{k},\omega). \qquad (4.19)$$

Aus (4.19) folgt, daß die n-ten Momente von $S(\underline{k},\omega)$ gleich den (n-2)ten Momenten von $C_{\parallel}(\underline{k},\omega)$ sind, multipliziert mit k^2. Für die Laplacetransformierte von (4.17), $C_{\parallel}(\underline{k},p)$, kann man eine zu (4.2) analoge Kettenbruchentwicklung angeben.

4.1.4 Ideales Gas

Eine Grenzbedingung, die sowohl $S(\underline{k},\omega)$ als auch $S_S(\underline{k},\omega)$ erfüllen muß, ist, daß sich beim Übergang zu sehr großen Impulsüberträgen ($k \to \infty$) das zum (nicht-wechselwirkenden) idealen Gas gehörende Streugesetz ergeben muß:

$$\lim_{k\to\infty} S(\underline{k},\omega) = \lim_{k\to\infty} S_S(\underline{k},\omega) = \left[\frac{\beta m}{2\pi k^2}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-\beta \frac{m}{2}\frac{\omega^2}{k^2}}. \qquad (4.20)$$

Wir wollen nun einige in der Theorie der unelastischen Neutronenstreuung gebräuchliche Modelle und Näherungen für $S_S(\underline{k},\omega)$ bzw. $S(\underline{k},\omega)$ vorstellen, die dann im nächsten Kapitel bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit von R_q Verwendung finden sollen.

Eine häufig angewandte Methode um sich Modelle für die Van-Hove-Funktionen zu beschaffen, besteht darin, für die Gedächtnisfunktion einer bestimmten Ordnung einen exponentiellen Ansatz zu machen: /83,86,88,93/:

$$M_n(\underline{k},t) = \nu_{n+1}(k)\, e^{-\frac{t}{\tau_{n+1}(k)}} \qquad (4.21)$$

und die Funktion $\tau_{n+1}(k)$ an Messungen oder Computer-"experimente" anzupassen. $1/\tau_{n+1}(k)$ kann man dabei mit dem Zeitintegral der nächsthöheren Gedächtnisfunktion identifizieren:

$$\frac{1}{\tau_n(k)} = \int_0^\infty dt\, M_n(\underline{k},t) = M_n(k,\rho=0). \qquad (4.22)$$

Sears /85/ nennt dieses Verfahren (n+1)-te Langzeitnäherung (LZN). Die verschiedenen auf diese Weise gewonnenen Modelle unterscheiden sich darin, welche Ausdrücke für die Dämpfungskonstanten $1/\tau_{n+1} = M_{n+1}$ verwendet werden. Wir wollen die Modelle an Hand des Kettenbruchschemas klassifizieren und von der "n+1 -ten Stufe" sprechen, wenn $1/\tau_n = M_n = \text{const.}$ gesetzt wird. Ein Modell der n+1 -ten Stufe erfüllt automatisch alle Summenregeln bis $\lambda=2n$.

4.2 Individuelle Bewegungen ($S_s(\underline{k},\omega)$)

4.2.1 Freie Diffusion und Sprungdiffusion (erste Stufe)

Im hydrodynamischen Bereich gilt für den Selbst-Teil der Van Hove-Funktion die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} G_S(\underline{r},t) = D \nabla^2 G_S(\underline{r},t) \qquad (4.23)$$

mit der Lösung

$$G_{\underline{k}}^S(\rho) = \frac{1}{\rho + D k^2} \,. \qquad (4.24)$$

Man sieht, daß die Dämpfungskonstante durch

$$\frac{1}{\tau_0^S} = M_0 = D k^2 \qquad (4.25)$$

gegeben ist.

Aus Neutronenstreumessungen geht jedoch hervor, daß die Linienbreite des inkohärenten Streugesetzes für große k von der Proportionalität zu k^2 (Fick'sches Gesetz) abweicht und einem Sättigungswert zustrebt /46/. Diesen Effekt kann man mit dem Sprungdiffusionsmodell erklären. In diesem Modell verharrt ein Teilchen während einer mittleren Zeit τ an einer Stelle und macht dann einen "Sprung" mit der mittleren Sprungweite

$$\sqrt{\bar{\ell}^2} = \sqrt{6 D \tau} \; . \qquad (4.26)$$

Aus einem solchen Modell kann man die Relation

$$M_0^S = \frac{D k^2}{1 + \tau D k^2} \qquad (4.27)$$

ableiten /46/, die die experimentellen Linienbreiten besser als (4.25) beschreibt.

4.2.2 Einsteinmodell, modifiziertes Einsteinmodell und zweite Langzeitnäherung von Sears (zweite Stufe)

Die Modelle zweiter Stufe haben die Form

$$M_0^S(\underline{k}, p) = \frac{\nu_1^S(k)}{p + 1/\tau_1^S(k)} \; , \qquad (4.2\;)$$

was gleichbedeutend ist mit

$$\frac{1}{\tau_1^s} = M_1^s = \text{const.} \tag{4.29}$$

Chung und Yip /80/ haben mit diesem Ansatz erfolgreich molekulardynamische Berechnungen von $S_S(\underline{k},\omega)$ für Argon anpassen können. Um einen analytischen Modellausdruck für die Dämpfungskonstante zu erhalten, stellen wir zunächst fest

$$\frac{1}{\tau_1^s(k=0)} = M_1^s(k=0) = \frac{1}{m\beta D} = \gamma_E^*, \tag{4.30}$$

γ_E^* ist die in der Einstein'schen Theorie der Brown'schen Bewegung /94/ auftretende Dämpfungskonstante

$$\gamma_E^* = \frac{6\pi\eta_S R}{m} = \frac{1}{m\beta D}, \tag{4.31}$$

wo η_S die Scherviskosität und R der Radius des Brown'schen Teilchens ist.

Die Annahme

$$M_1^s = \gamma_E^* \tag{4.32}$$

wollen wir "Einstein-Modell" nennen. Levesque und Verlet /95/ haben gezeigt, daß (4.32) bei flüssigem Argon noch für relativ hohe k-Werte gute Resultate liefert. Wenn k allerdings größer als $[4\, m\beta D^2]^{-1/2}$ ist, liefert das Einsteinmodell "oszillatorische" Maxima bei $\omega \neq 0$, welche weder in Meßkurven noch in den Ergebnissen molekulardy-

namischer Rechnungen zu finden sind.

Ein solcher Effekt tritt nicht auf, wenn wir berücksichtigen, daß M_1 zu ν_2 proportional sein muß, und den Ansatz machen

$$M_1^S = \frac{\nu_2^S(k)}{\nu_2^S(k=0)} \gamma_E' = \gamma_E'\left(1 + \frac{2k^2}{S^2}\right), \tag{4.33}$$

("Modifiziertes Einsteinmodell").

Von Sears /74/ wurde unter Berücksichtigung der Bedingung

$$\lim_{\substack{k\to 0 \\ [\epsilon k^2 = \text{const.}]}} \lim_{t\to 0} I_S(\underline{k}, t) = e^{-\epsilon k^2 D} \tag{4.34}$$

folgendes Modell vorgeschlagen

$$M_1^S = \gamma_E' + D k^2 \tag{4.35}$$

(2.LZN).

4.2.3 Dritte Langzeitnäherung von Sears (Dritte Stufe)

Modelle der dritten Stufe haben die Form

$$\frac{1}{\tau_2^S(k)} = M_2^S(k) = \text{const.} \tag{4.36}$$

Aus der hydrodynamischen Grenzbedingung (4.24) folgt

$$M_2^S(k=0) = \mathbb{D} s^2, \tag{4.37}$$

während für große k gelten muß: (vgl. 4.20)

$$M_2^S(k \to \infty) = \frac{4k}{\sqrt{2\pi\beta m}} . \tag{4.38}$$

In seiner dritten Langzeitnäherung hat Sears daher den Interpolationsansatz gemacht:

$$M_2^S = \sqrt{(\mathbb{D}s^2)^2 + \frac{8k^2}{\pi\beta m}} . \tag{4.39}$$

4.2.4 Geschwindigkeitskorrelationsfunktion und Diffusionskoeffizient

Die Geschwindigkeitskorrelationsfunktion f(t) erhält man aus dem Selbst-Teil der Strom-Strom-Korrelationsfunktion, wenn man den Grenzübergang zu sehr langen Wellenlängen macht:

$$\langle v^z(0)\, v^z(t)\rangle = \lim_{k\to 0} C_{\parallel}^S(\underline{k}, t) = \beta m f(t) . \tag{4.40}$$

Für $C_{\parallel}^S(\underline{k},p)$ können wir schreiben

$$C_{\parallel}^S(\underline{k}, p) = \frac{\nu_{0,\parallel}^S(k)}{p + M_{0,\parallel}^S(\underline{k}, p)} . \tag{4.41}$$

Macht man nun für die Gedächtnisfunktion $M^S_{o,\parallel}(\underline{k},t)$ den exponentiellen Ansatz

$$M^S_{o,\parallel}(\underline{k},t) = \nu^S_{1,\parallel}(k)\, e^{-\frac{t}{\tau^S_\parallel}}, \tag{4.42}$$

so ergibt sich für die Diffusionskonstante (s. /46/)

$$\mathcal{D} = \int_0^\infty dt \langle v^z(0)\, v^z(t)\rangle = \lim_{k\to 0}\lim_{p\to 0} C^S_\parallel(\underline{k},p),$$

$$= \lim_{k\to 0}\lim_{p\to 0} \frac{1/\beta m}{p + \dfrac{\frac{1}{\beta m}(3k^2+s^2)}{p + 1/\tau^S_\parallel}}, \tag{4.43}$$

$$= 1/\tau^S_\parallel s^2 = k_B T/\tau^S_\parallel < \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V(r) > .$$

Diese Relation besagt, daß die Diffusionskonstante desto kleiner ist, je stärker die interatomaren Kräfte sind.

4.3 Kollektive Bewegungen

4.3.1 Hydrodynamischer Bereich (2. Stufe)

Vergleicht man die bis zur zweiten Stufe ausgeführte Entwicklung (4.2)

$$G_{\underline{k}}(p) = \frac{I(\underline{k}, t=o)}{p + \dfrac{\nu_1(k)}{p + M_1(\underline{k},p)}} \tag{4.44}$$

mit der Lösung $\Psi(\underline{k},p)$ der Wellengleichung

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 - \Gamma \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \right) \psi(\underline{r}, t) = 0 \; ; \qquad (4.45)$$

$$\psi(\underline{k}, p) = \frac{\psi(\underline{k}, t=0)}{p + \dfrac{k^2 c^2}{p + k^2 \Gamma}} \; , \qquad (4.46)$$

($\dot{\psi}(\underline{k}, t=0) = 0$), so kann man $\sqrt{\nu_1}/k$ mit einer Schallgeschwindigkeit c und M_1/k^2 mit einer Dämpfungskonstante identifizieren. Tatsächlich ergibt sich aus den linearisierten hydrodynamischen Gleichungen /82/ die Existenz von Schallmoden mit der Geschwindigkeit

$$c = \frac{\omega_0}{k} = \left[\chi_T m \varrho_0 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4.47)$$

(χ_T ist die isotherme Kompressibilität). Der Nachweis solcher Schallmoden kann mit Hilfe von Lichtstreuspektren erbracht werden, welche bei ω_0 ein sehr scharfes Maximum (Brillouin-Streuung) aufweisen. Aus (4.47) ergibt sich die Relation

$$\lim_{k \to 0} S(k) = \varrho_0 \chi_T k_B T. \qquad (4.48)$$

Wenn man Fluktuationen der Temperatur (Wärmeleitungseffekte) außer acht läßt, ergibt sich die Ultraschall-Dämpfungskonstante Γ (longitudinale Schallwellen) zu

$$\Gamma = \frac{1}{m g_0}\left(\frac{4}{3}\eta_S + \eta_V\right) = \frac{1}{m g_0}\eta_L . \qquad (4.49)$$

η_S ist die Scherviskosität, η_V die Volumenviskosität, η_L heißt "longitudinale Viskosität". Ersetzt man in (4.49) η_L durch η_S, so ergibt sich die Dämpfungskonstante für Scherwellen.

Für Γ gilt die zu (4.43) analoge "Kubo-Relation" /96/

$$\lim_{\omega\to 0}\lim_{k\to 0}\left[\left(\frac{\omega}{k}\right)^2 C_{\parallel}(\underline{k},\omega)\right] = \frac{\Gamma}{\beta m}. \qquad (4.50)$$

Schließt man Wärmeleitungseffekte mit ein, so muß man eine verallgemeinerte Dämpfungsfunktion in folgender Weise definieren: /82,97/

$$\Gamma(k,\omega) = \Gamma + \frac{1}{k^2}\frac{(\kappa-1)\,\omega_0(k)}{i\omega + \kappa D_W k^2}\,, \qquad (4.51)$$

wo $\kappa = C_p/C_V$ das Verhältnis der spez. Wärmen und D_W der Wärmediffusionskoeffizient ist.
Eine Abschätzung für Ga (T=303 K, D_W = 0.2 cm^2/s /98/, $\Gamma = 5.77\cdot 10^{-3} cm^2 s^{-1}$ /99/) zeigt, daß der zweite Term für $k = 10^6\ cm^{-1}$ etwa dieselbe Größenordnung wie der erste hat. Hieraus folgt, daß er im Bereich $k \gtrsim 10^7\ cm^{-1}$ (der uns interessiert) vernachlässigbar ist. (Um Γ aus Ultraschallmessungen zu bestimmen - k ist hier $\sim 10^5 cm^{-1}$ - muß man allerdings von der gemessenen Schalldämpfungskonstante den zur Wärmeleitung gehörenden Anteil abziehen.)

4.3.2 Verallgemeinerte Hydrodynamik (dritte Stufe)

Nach Ailawadi, Rahman und Zwanzig /83/ kann man die hydrodynamischen Begriffsbildungen dadurch verallgemeinern, daß man Γk^2 durch eine komplexe Dämpfungsfunktion ersetzt, die durch die allgemeine Gedächtnisfunktion $M_1(\underline{k},p)$ gegeben ist:

$$\Gamma(\underline{k},\omega) = \frac{1}{k^2} M_1(\underline{k}, i\omega+0). \tag{4.52}$$

In Analogie zu /93/ machten sie den exponentiellen Ansatz

$$M_1(\underline{k},p) = \frac{\nu_2(k)}{p + \tau_2^{-1}(k)} \tag{4.53}$$

und paßten wiederum $\tau_2(k)$ an molekulardynamische Ar-Rechnungen an. Definiert man analog zu (4.51) eine k-abhängige longitudinale Viskosität, so gilt:

$$\frac{1}{\tau(k)} = M_2(k,p=0) = \frac{k^2}{m\varrho_0 \nu_2(k)} \eta_L(k). \tag{4.54}$$

4.3.3 Kooperative Moden

Geht man schrittweise aus dem hydrodynamischen Bereich zu höheren Wellenzahlen über, so tritt eine immer stärker werdende Dispersion der Schallmoden auf. Zum einen gilt für endliche Wellenzahlen

$$\omega_0^2(k) = \nu_1(k) = \frac{k^2}{\beta m S(k)}, \qquad (4.55)$$

was bei steigendem k zum starken Absinken der Eigenfrequenzen führt (isotherme Dispersion /100/). Zum anderen trägt die in diesem Bereich ($0.5 \leq k \leq 2.5\ \text{Å}^{-1}$) stark werdende Dämpfung zusätzlich zur Dispersion bei. Zum dritten bewirkt der Imaginärteil von $\Gamma(\underline{k},\omega)$ eine Frequenzrenormierung. Die Dispersionsrelation für kooperative Moden im uns interessierenden Wellenzahlbereich ergibt sich zu /46/:

$$\omega^2 = \omega_0^2 + i\omega k^2 \Gamma(\underline{k},\omega). \qquad (4.56)$$

Mit dem Ansatz (4.53) erhält man

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \nu_2(k) - \frac{\nu_2(k)}{1 + i\omega\tau_2(k)}, \qquad (4.57)$$

$$= \omega_\infty^2(k) - \frac{\nu_2(k)}{1 + i\omega\tau_2(k)}.$$

Der Term

$$\omega_\infty^2(k) = \frac{C_4}{C_2} = \frac{3k^2}{\beta m} + \frac{1}{m}\left\langle (1-\cos(kz))\frac{\partial^2}{\partial z^2}V(r)\right\rangle \qquad (4.58)$$

heißt nach Nossal und Zwanzig /100/ Hochfrequenzdispersion, da er im Grenzfall hoher Frequenzen und kleiner Temperaturen in die Dispersionsrelation für longitudinale Phononen im Festkörper übergeht (s. Anhang von /100/)

Aus (4.56) und (4.57) kann man die Ungleichung

$$\omega_o^2(k) \leq \omega^2(k) \leq \omega_\infty^2(k) \qquad (4.59)$$

herleiten (s. Abb. 9).

Die wenigen bisher in flüssigen Metallen nachgewiesenen kurzwelligen kooperativen Moden liegen alle im Bereich $k \sim k_o$ (Maximum von S(k)), und es erscheint einleuchtend, daß die interatomaren Distanzen eine natürliche untere Grenze für Schallmoden in der Flüssigkeit darstellen. Die kooperativen Moden manifestieren sich im Streugesetz entweder durch ein Seitenmaximum in der Frequenzabhängigkeit oder zumindest (falls das Produkt von Frequenz und Lebensdauer des kooperativen Zustandes kleiner als 1/2 ist) dadurch, daß das "quasielastische" Zentralmaximum eine Verbreiterung oder eine ausgeprägte "Schulter" aufweist. Als Dispersionsrelation der kollektiven Bewegungen der Flüssigkeit wird üblicherweise das Maximum der Funktion $\omega^2 S(\underline{k},\omega)$ bezeichnet.

Eine besondere Schwierigkeit beim experimentellen Nachweis kooperativer Moden besteht in der Tatsache, daß die in (4.1) nicht berücksichtigten Mehrfachstreuprozesse ebenfalls zu Seitenmaxima führen, die nur schwer von den "echten" kooperativen Maxima zu unterscheiden sind. So ist die Existenz von ausgeprägten kooperativen Zuständen im flüssigen Blei, die Cocking und Egelstaff /101/ , bzw. Wignall und Egelstaff /102/ durch ihre Messungen glaubten nachgewiesen zu haben, von späteren Autoren /86,103/ aus dem erwähnten Grund wieder angezweifelt worden.
Im flüssigen Rubidium konnten von Copley und Rowe /104/ deutliche kooperative Seitenmaxima festgestellt werden, welche von den Rahman'schen Molekulardynamik-Rechnungen

/105/ mit Hilfe eines Paarpotentials vom Typ (3.65)/(3.70) vorausgesagt wurden.
Die kürzlich von Johnsohn et al /106/ durchgeführten Messungen in Nickel weisen ebenfalls Seitenmaxima in $S(\underline{k},\omega)$ auf. Die Meßergebnisse von Löffler /107/ zeigen, daß im flüssigen Gallium die kooperativen Prozesse überdämpft sind und daher zu "Schultern" im Dichtespektrum führen. Ähnliche Schultern weisen auch die von Gläser und Mitarbeitern /108/ aufgenommenen Rb- und Cu-Neutronenspektren auf. All diese Beobachtungen bestätigen die Ungleichung (4.59), Als Beispiel sind in Abb.9 $\omega_o^2(k)$, $\omega_\infty^2(k)$ und die Maxima von $\omega^2 S(\underline{k},\omega)$ für flüssiges Ga aufgetragen.

Egelstaff /46,101/ weist darauf hin, daß die Dispersion der hochfrequenten kooperativen Moden in einfachen Flüssigkeiten derjenigen von longitudinalen Phononen in polykristallinen Festkörpern sehr ähnlich ist.

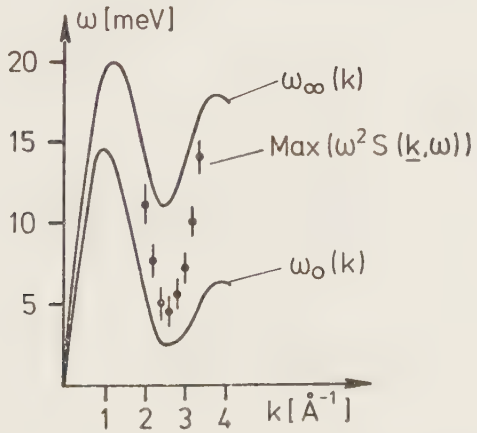


Abb. 9: Dispersion kollektiver Anregungen in flüssigem Gallium (nach /107/)

4.3.4 Cocking-Egelstaff- und Lovesey-Modell (dritte Stufe)

Zum Anpassen ihrer Daten verwenden Cocking und Egelstaff /101/ folgendes Zwei-Parameter-Modell:

$$M_1(\underline{k},p) = \frac{N_1 \omega_0^2(k)}{p + N_2 \omega_0(k)} \qquad (4.60)$$

In einem begrenzten k-Bereich finden die Autoren Übereinstimmung mit ihren Experimenten ($N_1 = 6$, $N_2 = 2$). In Bereichen oberhalb von k_o sagt dies Modell jedoch weitere "kooperative"Maxima voraus, die im Vergleich zu den Daten in den anderen Metallen /103 - 108/ stark übertrieben erscheinen. Wir behandeln dies Modell hier deshalb, weil es in verschiedenen theoretischen Arbeiten über Quadrupolrelaxation /41,43,109/ zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit von Quadrupolrelaxationsraten herangezogen wurde. Angesichts der Unsicherheit der Daten von Cocking und Egelstaff und der genannten Unzulänglichkeiten des Modells (4.60), ist seine Brauchbarkeit zur generellen Beschreibung von Dichtefluktuationen und deren Temperaturabhängigkeit in flüssigen Metallen fraglich. Ein ähnliches Modell, das sinnvoller erscheint, weil es - im Gegensatz zu (4.60) - auch die λ=4-Summenregel erfüllt und außerdem den Vorteil hat, daß es keine Anpassungsparameter enthält, wurde von Lovesey /103/ vorgeschlagen:

$$M_1(k,p) = \frac{\nu_2(k)}{p + 2\left[\nu_2(k)/\pi\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad (4.61)$$

Löffler /107/ konnte seine Meßdaten in flüssigem Ga gut mit Hilfe dieses Modells anpassen.

4.4 Näherungsbeziehungen zwischen individuellen und kollektiven Bewegungen

4.4.1 Schema von Kim und Nelkin

Das Näherungsschema von Kim und Nelkin /110/ besteht darin, die Gedächtnisfunktionen einer bestimmten Stufe miteinander zu identifizieren:

$$M_n = M_n^S . \tag{4.62}$$

(Ein physikalisch gleichbedeutendes Schema, das auf einem anderen Formalismus beruht, haben Hassan und Lado /96/ entwickelt). Falls man für die nächst-niedrigere Gedächtnisfunktion einen Modellansatz nach (4.21) macht, ist die Näherung (4.62) gleichbedeutend mit

$$\tau_n = \tau_n^S . \tag{4.63}$$

Der physikalische Sinn dieses Schemas ist der folgende:

Mit der Näherung (4.62) werden sowohl für $S(\underline{k},\omega)$ als auch für $S_S(\underline{k},\omega)$ die ersten 2n Summenregeln erfüllt. Für die verbleibenden Dämpfungseffekte - beschrieben durch $M_n(\underline{k},t)$ und $M_n^S(\underline{k},t)$ - nimmt man an, daß sie für individuelle und kollektive Bewegung übereinstimmen. Die ersten drei Glieder dieser Folge von Näherungen (Vineyard- Kerr- und ELP-Approximation) wurden schon vor Aufstellung des Schemas auf Grund unterschiedlicher Erwägungen entwickelt. Da wir zur Verwendung der Vierfunktionennäherung, aber auch wegen der leichteren Handhabung von $S_S(\underline{k},\omega)$, an einer Relation zwischen $S(\underline{k},\omega)$ und $S_S(\underline{k},\omega)$ interessiert sind, wollen wir näher auf die ersten drei Glieder des Kim-Nelkin-Schemas eingehen.

4.4.2 Vineyard-Näherung

Für die Van Hove-Funktion kann man schreiben /47/:

$$G(\underline{r},t) = G_S(\underline{r},t) + \varrho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\tilde{r}\, g(\tilde{r}) H(\underline{r},\tilde{\underline{r}},t), \qquad (4.64)$$

wobei $g(\tilde{\underline{r}})H(\underline{r},\tilde{\underline{r}},t)d^3\tilde{\underline{r}}$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein Teilchen, welches nicht zur Zeit t am Ursprung war, bei gleichzeitigem Ablauf des durch $G_S(\underline{r},t)$ beschriebenen Prozesses sich von $\tilde{\underline{r}}$ nach $\underline{r}$ bewegt. Die Näherung von Vineyard - auch Faltungsnäherung genannt - besteht nun darin, $H(\underline{r},\tilde{\underline{r}},t)$ durch die Selbst-Funktion $G_S(\underline{r}-\tilde{\underline{r}},t)$ zu ersetzen. Für $S(\underline{k},\omega)$ erhält man dann:

$$S(\underline{k},\omega) = S(k)\, S_S(\underline{k},\omega). \qquad (4.65)$$

Dies Resultat erhält man auch, wenn man setzt

$$M_0 = M_0^S. \qquad (4.66)$$

Ein Nachteil der Faltungsnäherung besteht darin, daß der Zusammenhang des Distinktprozesses mit dem Selbstprozeß außer acht gelassen wird. Ein weiterer, einschneidender Nachteil ist, daß nur die λ=o-Summenregel erfüllt ist. Dies impliziert, daß der Teilchenzahlerhaltungssatz (der durch die λ=2-Summenregel garantiert wird) durch die Faltungsnäherung verletzt wird.

4.4.3 Kerr-Näherung

In seiner Arbeit über koordinierte Bewegungen in Flüssigkeiten betrachtet Kerr /111/ die Selbst-Bewegung eines einzelnen ("blauen") Teilchens /112/ als äußere Kraft, mit Hilfe derer er die Korrelation zu den restlichen Teilchen in linearer Response-Näherung berechnet.
Er zeigt, daß die Teilchenzahlerhaltung erfüllt ist, wenn als "effektives Potential" die Ornstein-Zernike-Korrelationsfunktion c(k) verwendet wird:

$$\varphi(k) = -\frac{1}{\beta \varrho_0}\, c(k) = \frac{1}{\beta \varrho_0}\left(\frac{1}{S(k)} - 1\right). \tag{4.67}$$

Als Ergebnis erhält er

$$G_{\underline{k}}(p) = \frac{S(k)\, G^{S}_{\underline{k}}(p)}{1 + c(k)\,[p\, G^{S}_{\underline{k}}(p) - 1]}. \tag{4.68}$$

Das relativ umständlich gewonnene Resultat (4.68) erhält man sofort aus der Kim-Nelkin-Relation

$$M_1 = M_1^{S}. \tag{4.69}$$

Wie man zeigen kann (s. Anhang D) erhält man (4.68) ebenfalls aus der verallgemeinerten "Random-Phase"-Approximation /76/

$$\chi(\underline{k}, \omega) = \frac{\chi_0(\underline{k}, \omega)}{1 - \varphi(k)\, \chi_0(\underline{k}, \omega)}. \tag{4.70}$$

wenn man $\chi_o(\underline{k},\omega) = \chi_S(\underline{k},\omega)$ setzt. Man kann daher sagen, daß die Kerr-Näherung das Analogon zur in der Theorie der Quantenflüssigkeiten /113/ erfolgreich verwendeten "Random-Phase"-Approximation (3.56) ist. In /114/ und /115/ wird gezeigt, daß sich mit Hilfe der Kerr-Näherung die von Copley und Rowe /104/ aufgenommenen Neutronenspektren für Rb im Bereich $k \gtrsim 1.5\ \text{Å}^{-1}$ gut beschreiben lassen.
Die Kerr-Approximation ist auch unter der Bezeichnung "Mittleres-Feld-Näherung" (Mean-Field-Approximation) bekannt.

4.4.4 Extended-Liquid-Phonon-Näherung (ELP)

Ortoleva und Nelkin /116/ gehen bei der Entwicklung ihres Modells von der Theorie von Nossal und Zwanzig /100/ aus, in der gezeigt wird, daß kollektive Moden der Frequenz

$$\omega_\infty(k) = \left[\frac{1}{\beta m}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \omega^2 C_\parallel(\underline{k},\omega)\right]^{\frac{1}{2}}$$

das Analogon für longitudinale (und entsprechend solche mit der Frequenz

$$\omega_T(k) = \left[\frac{1}{\beta m}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \omega^2 C_T(\underline{k},\omega)\right]^{\frac{1}{2}}$$

für transversale) Phononen im Festkörper bilden. Ihr erweitertes Flüssigkeitsphononenmodell besteht darin, daß die in dem Ansatz

$$C_\parallel(\underline{k},p) = \frac{(\beta m)^{-1}}{p + \frac{\omega_o^2(k)}{p} + \left[\omega_\infty^2(k) - \omega_o^2(k)\right] n(\underline{k},p)} \qquad (4.71)$$

auftretende normierte Gedächtnisfunktion $n(\underline{k},p)$ durch die entsprechende Selbst-Gedächtnisfunktion ersetzt wird.

Bzgl. der Gedächtnisfunktionen von $G_{\underline{k}}(p)$ erhält die ELP-Näherung vermöge (4.17) die Form

$$M_2 = M_2^S \,. \tag{4.72}$$

4.4.5 Relation zwischen Diffusion und longitudinaler Viskosität

Durch Vergleich des ELP-Modells mit der verallgemeinerten Hydrodynamik ergibt sich eine nützliche Relation zwischen Schalldämpfungs- und Diffusionseffekten. Hieraus folgt im hydrodynamischen Bereich ein Zusammenhang zwischen longitudinaler Viskosität und Diffusionskoeffizient, mit Hilfe dessen wir die Konsistenz unserer verschiedenen Modelle und Näherungen überprüfen können /96,117/.
Die verallgemeinerte Hydrodynamik (4.53) und (4.54) ergibt die Relation

$$S(k,\omega=0) = \frac{1}{\pi}\, S^2(k)\, \frac{\beta}{\rho_0}\, \eta_L(k) \,. \tag{4.73}$$

Die ELP-Näherung liefert

$$S(k,\omega=0) = S^2(k)\, \frac{\nu_2(k)}{\nu_2^S(k)}\, S_s(k,\omega=0) \,, \tag{4.74}$$

so daß folgt

$$\eta_L(k) = \frac{\pi \rho}{\beta}\, \frac{\nu_2(k)}{\nu_2^S(k)}\, S_s(k,0) \tag{4.75}$$

und für k→o

$$D\eta_L = D\left(\frac{4}{3}\eta_S + \eta_V\right) = \frac{\varrho_0}{\beta}\left[\frac{\nu_2(k)}{k^2\,\nu_2(k)}\right]_{k\to 0}, \tag{4.76}$$

eine Relation,die der Einstein-Relation (4.30)/(4.31) ähnlich ist. Mit (4.14) und (4.16) folgt:

$$D\eta_L = \frac{\varrho_0}{\beta}\left[\frac{1}{s^2}\left(3 - \frac{1}{S(o)}\right) + 0.3\,\alpha^2\right] = \frac{k_B T}{\alpha}. \tag{4.77}$$

Setzen wir für Gallium (303K) die Daten d=2.7 Å, S(o) = 0.048 /118/, $\varrho_0 = 0.052\ A^{-3}$ und die oben erwähnten Werte für k_F und R_c ein, so ergibt sich

$$\left[D\eta_L\right]_{\text{berechnet}} = 3.43\cdot 10^{-7}\ dyn. \tag{4.78}$$

Aus den Messungen von Hunter und Hovan /99/ und Broome und Walls /119/ erhalten wir den mit (4.78) relativ gut übereinstimmenden Wert

$$\left[D\eta_L\right]_{\text{gemessen}} = 5.74\cdot 10^{-7}\ dyn. \tag{4.79}$$

4.5 Analytische Näherungsausdrücke für die dynamischen Strukturfaktoren

Nachdem wir uns in den vorigen Abschnitten für die Streugesetze $S(\underline{k},\omega)$ und $S_S(\underline{k},\omega)$ Näherungsausdrücke beschafft haben, können wir nun die beiden in Kapitel II eingeführten Näherungen für die Sholl-Funktion anwenden und explizite Ausdrücke für den dynamischen Strukturfaktor $\tilde{S}(\underline{k},o)$ angeben.

Führen wir uns nochmals den Unterschied dieser Näherungen vor Augen:
Die Dreifunktionennäherung (DFN) geht von der Analogie der Sholl-Funktion $P(\underline{r},\underline{r}',t;o)$ mit der Van-Hove-Funktion $G(\underline{r}-\underline{r}',t)$ aus, d. h. die Tatsache, daß die für die Quadrupolrelaxation relevanten Bewegungen von einer (i) bewegten und (ii) ausgedehnten Sonde aus beobachtet werden, wird zunächst außer acht gelassen /42/ und später durch Einführung des Begriffes Relativdiffusion und Multiplikation mit der Ausschließungsfunktion g(r) wieder angefügt.
Die Vierfunktionennäherung (VFN) betrachtet die gleichzeitige Bewegung der Probe und der übrigen Atome und ersetzt die zeitabhängige Dreiteilchenkorrelationsfunktion analog zur Kirkwood-Näherung durch ein Produkt von statischen und zeitabhängigen Zweiteilchenkorrelationsfunktionen.
Es ist zu vermuten, daß die VFN dem tatsächlich ablaufenden Prozeß besser gerecht wird als die DFN.

In der von Warren /41/ und Sholl /40/ angegebenen Form hat die VFN jedoch den Nachteil, daß man, um die Relaxationsrate zu berechnen, eine Integration über ω durchführen muß. Der Ausdruck, den die DFN liefert, enthält keine solche Integration, sondern direkt die Funktion $S(\underline{k},\omega=o)$, für welche sich mit Hilfe der Modelle und Näherung der vorigen Abschnitte folgende Ausdrücke angeben lassen:

Kettenbruch-Schema:
(Da die Ausdrücke alle nur von Betrag von $\underline{k}$ abhängen, wird das Vektorzeichen weggelassen.)

$$S(k,o) = \frac{1}{\pi}\frac{\nu_0(k)}{M_0(k,o)} = \frac{S(k)}{\pi M_0(k,o)},$$

$$= \frac{1}{\pi}\frac{\nu_0(k)}{\nu_1(k)} M_1(k,o) = \frac{\beta m}{\pi k^2} S^2(k) M_1(k,o),$$

$$= \frac{1}{\pi}\frac{\nu_0(k)\,\nu_2(k)}{\nu_1(k)\,M_2(k,o)} = \frac{\beta m S^2(k)\nu_2(k)}{\pi k^2 M_2(k,o)}. \qquad (4.80)$$

Kim-Nelkin-Schema:

$$S(k,o) \cong \frac{\nu_0(k)}{\nu_0^S(k)} S_s(k,o) = S(k)\,S_s(k,o), \quad \text{(Vineyard)}$$

$$S(k,o) \cong \frac{\nu_0(k)\,\nu_1^S(k)}{\nu_0^S(k)\,\nu_1(k)} S_s(k,o) = S^2(k)\,S_s(k,o), \quad \text{(Kerr)}$$

$$S(k,o) \cong \frac{\nu_0(k)\,\nu_1^S(k)\,\nu_2(k)}{\nu_0^S(k)\,\nu_1(k)\,\nu_2^S(k)} S_s(k,o) = S^2(k)\frac{\nu_2(k)}{\nu_2^S(k)} S_s(k,o). \quad \text{(ELP)} \qquad (4.81)$$

Für $S_S(k,o)$ ergeben sich die zu (4.80) analogen Ausdrücke (s. /117/). Offenbar wegen der Handlichkeit der Funktion S(k,o) ersetzen sowohl Sholl als auch Warren in ihren Berechnungen die VFN durch die DFN. Wir haben schon im 2. Kapitel erwähnt, daß erstere in letztere übergeht, falls man annimmt, daß $S(k,\omega)$ und $S_S(k,\omega)$ lorentzförmig sind und dieselbe Breite haben. In der im Abschnitt 4.1 ein-

geführten Sprache heißt das, daß (i) M_o und M_o^S nicht von p abhängen, und daß (ii) gelten müßte

$$M_o = M_o^S .$$

Zu (i) ist zu sagen, daß zwar eine Reihe gemessener Neutronenspektren im Bereich von Wellenzahlen, die wesentlich größer als k_o sind, näherungsweise lorentzförmig sind, daß aber gerade die Abweichungen von dieser Form im Bereich um k_o mit den kooperativen Moden zusammenhängen (s. Abb. 9). Die Annahme einer reinen Lorentzform für $S(k,\omega)$ kommt daher einer vollständigen Vernachlässigung der Existenz von kooperativen Zuständen in der Flüssigkeit gleich.

Die Annahme (ii) ist identisch mit der Vineyard-Näherung, die, wie wir gesehen haben, nur eine schlechte Näherung für $S(k,\omega)$ ist.

Dadurch, daß sowohl Sholl als auch Warren unter Verwendung dieser beiden Annahmen die VFN auf die DFN reduzieren, nutzen sie die Vorteile nicht aus, die erstere gegenüber letzterer hat.

Ein besonderer Widerspruch, den die Arbeit von Warren /41/ enthält, besteht darin, daß er einerseits vermutet, die Quadrupolrelaxation sei vor allem durch kooperative Moden verursacht, und das Cocking-Egelstaff-Modell mit seinen starken "kooperativen" Seitenmaxima verwendet, daß er aber auf der anderen Seite annimmt, $S(k,\omega)$ habe Lorentz-Form.

Man kann jedoch nach analytischer Ausführung des Integrals

$$\tilde{S}(k,0) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, S(k,\omega)\, S_s(k,\omega^2-\omega)\Big|_{\omega^2=0}, \qquad (1.81)$$

die in bestimmten Fällen möglich ist, Ausdrücke für $\tilde{S}(k,o)$ angeben, die fast ebenso übersichtlich sind wie diejenigen

für S(k,o). Nimmt man zunächst an, daß $S_S(k,\omega)$ (nicht aber $S(k,\omega)$!) lorentzförmig ist, d. h. daß $G_k^S(p)$ eine Darstellung

$$G_k^S = \frac{1}{p + M_o^S(k)} \tag{4.83}$$

besitzt, wo $M_o^S(k)$ die Linienbreite ist, so kann man das Integral (4.82) sofort ausführen:

$$\tilde{S}(k,o) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega' t} e^{-M_o^S|t|} I(k,t)\Big|_{\omega'=0} = \frac{1}{\pi} G_k^S(M_o^S). \tag{4.84}$$

Man sieht, daß (4.84) mit der Annahme $M_o = M_o^S$ - wie behauptet - in die DFN übergeht.
Mit Hilfe der Formel (4.84) kann man in besonders einfacher Weise die für die Funktion $G_k(p)$ entwickelten Modelle verwenden, indem für den Laplace-Parameter p die Linienbreite M_o^S eingesetzt wird. Man kann daher für S(k,o) die folgende Kettenbruchdarstellung angeben:

$$\tilde{S}(k,o) = \frac{1}{\pi}\left\{ \cfrac{\nu_0(k)}{M_o^S + \cfrac{\nu_1(k)}{M_o^S + \ddots \cfrac{\nu_n(k)}{M_o^S + M_n(k, M_o^S)}}} \right\}. \tag{4.85}$$

Obwohl die experimentell gemessenen inkohärenten Streugesetze i. allg. nahezu im gesamten uns interessierenden k-Bereich lorentzförmig sind, hat die Näherung (4.83) den Nachteil, daß sie für $S_S(k,\omega)$ nur die nullte, nicht aber die höheren Summenregeln berücksichtigt. Besonders für die Anwendung des Näherungsschemas von Kim und Nelkin ist (4.83)

ungeeignet, da explizit die höheren Gedächtnisfunktionen M_n^S $(n \geq 1)$ benötigt werden. Um trotzdem die Formel (4.84) verwenden zu können, machen wir eine Partialbruchzerlegung (s. Anhang F):

$$G_k^S(p) = \frac{A_1}{p + a_1} + \frac{A_2}{p + a_2} + \ldots + \frac{A_{n+1}}{p + a_{n+1}}, \qquad (4.86)$$

wobei die a_ν die (nicht notwendig reellen) negativen Werte der Pole von $G_k^S(p)$ sind. Aus (4.84) folgt nun

$$\tilde{S}(k,0) = \frac{1}{\pi}\left(A_1 G_k(a_1) + A_2 G_k(a_2) + \ldots + A_{n+1} G_k(a_{n+1})\right). \qquad (4.87)$$

Im einzelnen ergibt sich (s. Anhang F)

Erste Stufe (M_o = const., M_o^S = const.):

$$\tilde{S}(k,0) = \frac{S(k)}{\pi} \frac{1}{M_o + M_o^S} \qquad (4.88)$$

Zweite Stufe (M_1 = const., M_o^S = const.)

$$\tilde{S}(k,0) = \frac{S(k)}{\pi} \frac{\nu_1 M_o + \nu_o^S M_o^S + M_o M_o^S (M_o + M_o^S)}{(\nu_1 M_o^S + \nu_o^S M_o)(M_o + M_o^S) + (\nu_1 - \nu_o^S)^2}. \qquad (4.89)$$

Dritte Stufe (M_2 = const., M_o^S = const.):

$$\tilde{S}(k,0) = \frac{S(k)}{\pi} \frac{\text{Zähler}}{\text{Nenner}}; \qquad (4.90)$$

$$
\begin{aligned}
\text{Zähler} = {} & \nu_2 \nu_2^{s}\left[(\nu-\nu_s)^2+(M_1+M_2^{s})(\nu^{s}M_2+\nu M_2^{s})-M_2^{s}\nu_1-M_2\nu_1^{s}\right. \\
& +(\nu_2+\nu_2^{s})(M_2\nu_1+M_2^{s}\nu_1^{s})^2+\nu_1\nu_1^{s}M_2M_2^{s}(2\nu_1+2\nu_1^{s}+\nu_2+\nu_2^{s}) \\
& +(M_2\nu\nu_2^{s}-M_2^{s}\nu^{s}\nu_2)(M_2^{s}\nu_1^{s}-M_2\nu_1) \\
& \left.+M_2M_2^{s}(\nu_1^{s}\nu_2^{s}\nu^{s}+\nu_1^{s}\nu^2+\nu_1\nu_2\nu+\nu_2\nu^{s2})+(M_2+M_2^{s})(M_2^{3}\nu_1\nu_2^{s}+M_2^{s3}\nu_1^{s}\nu_2)\right),
\end{aligned}
\tag{4.91}
$$

$$
\begin{aligned}
\text{Nenner} = {} & (M_2\nu_1+M_2^{s}\nu_1^{s})^3+(M_2\nu_1+M_2^{s}\nu_1^{s})(M_2\nu^{s}+M_2^{s}\nu) \\
& +(M_2+M_2^{s})\left\{M_2M_2^{s}(\nu_1-\nu_1^{s})^2\right. \\
& \left.+(M_2\nu_1\nu^{s}+M_2^{s}\nu_1^{s}\nu)\left[M_2(\nu^{s}-3\nu_1)+M_2^{s}(\nu-3\nu_1^{s})\right]\right\}
\end{aligned}
\tag{4.92}
$$

mit $\nu = \nu_1 + \nu_2 = c_4/c_2 = \omega_\infty^2$ und entsprechend $\nu^S = \nu_1^S + \nu_2^S$.

Dieser letzte Ausdruck für $\tilde{S}(k,o)$ ist der einzige, welcher sowohl für $S(k,\omega)$ als auch für $S_S(k,\omega)$ die ersten drei Summenregeln berücksichtigt. Dieser Vorteil ist allerdings durch die Kompliziertheit der Ausdrücke (4.91) und (4.92) erkauft.

V. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate

5.1 Einleitung

Das Studium der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate in flüssigen Metallen ist eine gute Methode um die Gültigkeit der zur Beschreibung des Relaxationsprozesses angewandten Modelle und Näherungen am Experiment zu überprüfen.

Setzt man - wie wir es getan haben - voraus, daß die fluktuierenden elektrischen Feldgradienten durch die statistische Bewegung der Flüssigkeitsteilchen hervorgerufen werden, so gibt es eine Reihe verschiedener Möglichkeiten der Beeinflussung des quadrupolaren Relaxationsprozesses durch Steigerung der Temperatur:

(i) Änderungen der molekularen Bewegungsabläufe;

(ii) Volumenausdehnung;

(iii) Verringerung des kleinsten erlaubten Abstandes zweier Atome;

(iv) direkte Änderung der EFG-Komponenten $u_Q(r_\lambda)$ mit der Temperatur.

Diese Effekte lassen sich im Rahmen der in den vorigen Kapiteln entwickelten Theorie anhand unseres Ausdrucks für R_q

$$R_q = \frac{2\pi}{15} f(I,2)\left(\frac{e Q_0 z^*}{\hbar}\right)^2 \gamma_0 \int_0^\infty dk\, k^2 F^2(k)\, \tilde{S}(k,0) \qquad (5.1)$$

mit

$$F(k) = 3 \int_0^\infty dr\, \frac{1}{r}\, j_2(qr)\, g(r)\, \xi(r) \qquad (5.2)$$

(s. (3.117)) folgendermaßen diskuzieren:

(i) Dynamik

Da der dynamische Strukturfaktor $\tilde{S}(k,o)$ die in die Theorie eingehenden molekulardynamischen Informationen (bis auf den Ausschließungseffekt) enthält, kann man die im vorigen Kapitel eingeführten Modelle daraufhin untersuchen, welche Tempraturabhängigkeit von R_q sie in Vergindung mit (5.1) voraussagen. Dies soll im nächsten Abschnitt geschehen.

(ii) Volumenausdehnung

Der Volumenausdehnungskoeffizient der meisten uns interssierenden flüssigen Metalle liegt in der Größenordnung von 10^{-4} pro Grad. Daher ergibt sich aus dem Faktor ϱ_o in (5.1) bei einer Temperaturänderung um 1000 Grad eine Änderung des Werts von R_q um etwa 10 %.

(iii) Minimaler Abstand

Da der Ausschließungseffekt durch die Einführung der Paarverteilungsfunktion g(r) berücksichtigt wurde, ist es sinnvoll, die Fouriertransfomierten von bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Strukturfaktoren S(k) zu verwenden. Die sich ergebenden relativen Änderungen liegen mit einigen 10^{-4} pro Grad in derselben Größenordnung wie der Ausdehnungskoeffizient. Das spricht dafür, daß diese Änderungen ebenfalls etwas mit der Volumenausdehnung zu tun haben.

(iv) Elektrische Feldgradienten

Bei den EFG-Berechnungen des III. Kapitels haben wir - wie üblich - die Tatsache verwendet, daß in allen uns interessierenden Fällen k_BT klein gegen die Fermienergie ist. Folglich hängt die EFG-Funktion $\xi(r)$ nur über die mittlere Elektronendichte $Z\varrho_o$ (d. h. über den Wert von k_F) von der Temperatur ab.

Wir können also beim Einfluß der Temperatur auf die Quadrupolrelaxation hauptsächlich zwischen den molekulardynamischen (i) und den durch Volumenexpansion im weiteren Sinne (ii bis iv) bedingten Prozessen unterscheiden.

Da man zunächst erwarten kann, daß der Einfluß der Volumenausdehnung zumindest bzgl. der unter (ii) und (iii) angesprochenden Effekte - verglichen mit den dynamisch bedingten Temperaturänderungen gering ist, wollen wir ihn im Abschnitt 5.2 zunächst außer acht lassen und versuchen, die gemessenen Termperaturabhängigkeiten mit Hilfe der im vorigen Kapitel eingeführten Modelle zu beschreiben.
In Abschnitt 5.3 wollen wir dann die Volumeneffekte - insbesondere die sich aus der Änderung von k_F ergebenden Änderungen des Ausdrucks (5.2) - diskutieren.

5.2 Molekulardynamisch bedingte Temperaturabhängigkeit von ω_q

5.2.1 Verhalten von $\tilde{S}(k,o)$ bei großen und kleinen Wellenzahlen

Im hydrodynamischen Bereich ($k \to o$) gilt:

DFN:

$$\lim_{k\to o} \frac{1}{2} S(k,0) = \frac{1}{2\pi} S^2(o) \frac{\eta_L}{k_B T \varrho_o} \tag{5.3}$$

VFN:

$$\lim_{k\to o} \tilde{S}(k,0) = \lim_{k\to o} \frac{1}{\pi} \frac{S(k)}{D k^2 + \frac{k_B T}{m S(k)(D+\Gamma)}} \tag{5.4}$$

$$= \frac{1}{\pi} S^2(o) \frac{\eta_L + m\varrho_o D}{k_B T \varrho} \simeq \frac{1}{\pi} S^2(o) \frac{\eta_L}{k_B T \varrho_o}$$

Für das ideale Gas (große k) ergeben sich die Grenzwerte

DFN:

$$\lim_{k\to\infty} \frac{1}{2} S(k,0) = \left[8\pi k^2/\beta m\right]^{-\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{T^{\frac{1}{2}}} \qquad (5.5)$$

VFN:

$$\lim_{k\to\infty} \tilde{S}(k,0) = \left[16\pi k^2/\beta m\right]^{-\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{T^{\frac{1}{2}}} \qquad (5.6)$$

Die beiden Grenzwerte stimmen also bis auf einen Faktor 2 ($k\to o$) bzw. $\sqrt{2}$ ($k\to\infty$) miteinander überein. Da für kleine k S(k) proportional zu T wird, folgt aus (5.3) bzw. (5.4) ein Anstieg mit der Temperatur. Dieser Bereich trägt jedoch, wie aus dem Verlauf der in Abb. 8 aufgetragenen Funktion F(k) ersichtlich ist, nichts zum Integral (5.14) bei. Im Grenzfall des idealen Gases ergibt sich eine $T^{-1/2}$-Abhängigkeit, auf die wir weiter unten noch im Zusammenhang mit dem Cocking-Egelstaff-Modell eingehen wollen.

5.2.2 Dreifunktionennäherung

Wie wir im II. und IV. Kapitel schon ausgeführt haben, kann man zu dem als Dreifunktionennäherung bezeichneten Ausdruck (2.27) auf zwei verschiedenen Wegen gelangen:

Zum einen kann man das NMR-Atom als Sonde zur Beobachtung der durch $G(\underline{r},t)$ gegebenen atomaren Bewegungen ansehen (wobei man die Tatsache, daß das NMR-Atom sich auch bewegt, durch Verdopplung des Parameters t berücksichtigt /42,48/); zum anderen kann man von der VFN ausgehen und annehmen, daß sowohl $S(k,\omega)$ als auch $S_S(k,\omega)$ lorentzförmig sind und übereinstimmende Linienbreiten haben. Letztere Annahme ist,

wie wir gesehen haben, nicht haltbar. Daher wollen wir die DFN nur unter dem ersteren Aspekt, d. h. als von der VFN qualitativ unterschiedliches Modell, nicht aber als Vereinfachung der VFN betrachten.

Wendet man das Kim-Nelkin-Schema (4.81) an, so ist die Temperaturabhängigkeit des dynamischen Strukturfaktors im wesentlichen durch $S_S(k,o)$ gegeben. Geht man vom freien Diffusionsmodell aus, so erhält man - wie bereits erwähnt -

$$\frac{1}{2} S_s(k,o) = \frac{1}{2\pi D k^2} \qquad (5.7)$$

woraus folgt, daß die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate mit derjenigen des Kehrwerts der Diffusionskonstante übereinstimmen müßte. ((5.7) ergibt sich nicht nur aus dem Diffusionsmodell, sondern auch aus dem Einsteinmodell.) Ein solches Temperaturverhalten, das schon in früheren Arbeiten postuliert wurde /4,5,10,42,48,117/, wird jedoch nur bei einem Teil der Quadrupolrelaxationsmessungen (s. z. B. /9/) - vor allem in Legierungen - beobachtet. Wie im vorigen Kapitel ausgeführt wurde, läßt sich $S_S(k,\omega)$ nur im relativ langwelligen Bereich ($k \lesssim 1$ Å^{-1}) durch das Modell freier Diffusion (4.24) beschreiben. Die anderen Modellansätze für $S_S(k,\omega)$ liefern Temperaturabhängigkeiten, die von $D^{-1}(T)$ abweichen:

Sprungdiffusionsmodell:

$$\frac{1}{2} S_S(k,o) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{D k^2} + \tau_o\right) \qquad (5.8)$$

Erweitertes Einstein-Modell:

$$\frac{1}{2} S_s(k,0) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{Dk^2} + \frac{2 k_B T}{D\langle(\frac{\partial}{\partial z})^2 V(r)\rangle}\right) \qquad (5.9)$$

Zweite Langzeitnäherung von Sears:

$$\frac{1}{2} S_s(k,0) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{Dk^2} + \frac{m D}{k_B T}\right) \qquad (5.10)$$

Dritte Langzeitnäherung von Sears:

$$\frac{1}{2} S_s(k,0) = \frac{2k^2 + s^2}{2\pi k^2 [(Ds^2)^2 + 8k^2 k_B T/m]^{\frac{1}{2}}} \qquad (5.11)$$

Die Ausdrücke (5.8) bis (5.10) haben gemeinsam, daß zu dem Diffusionsterm $1/Dk^2$ noch ein weiterer Term tritt, der nicht von k und kaum von der Temperatur abhängt. Wie werden weiter unten sehen, daß sich ähnliche Ausdrücke mit Hilfe der Vierfunktionennäherung unabhängig vom verwendeten Modell herleiten lassen, und daß ein solcher zweiter Term mit dem Einfluß kooperativen Moden in Verbindung gebracht werden kann.

Wenn man statt des Kim-Nelkin-Schemas Modellfunktionen für $S(k,\omega)$ verwendet , braucht man sich im Rahmen der DFN nicht um den Selbst-Prozeß zu kümmern. Im Rahmen der verallgemeinerten Hydrodynamik ergibt sich /117/:

$$\frac{1}{2} S(k,0) = \frac{1}{2\pi} S^2(k) \frac{\beta}{g_0} \eta_L(k) \qquad (5.12)$$

Da man jedoch wiederum die Funktion $\eta_L(k)$ nicht kennt, ist man auf weitere Näherungen angewiesen. Wie in Abschnitt 4.4.5 gezeigt wurde, kann man die Kenntnis des hydrodynamischen Grenzwerts von $\eta_L(k)$ ausnutzen und schreiben

$$\frac{1}{2} S(k,0) = \frac{1}{2\pi} S^2(k) \frac{\beta}{\beta_0} \eta_L(0) \frac{\eta_L(k)}{\eta_L(0)} \tag{5.13}$$

Aus (4.74), (4.75) und (5.12) folgt:

$$\frac{\eta_L(k)}{\eta_L(0)} = \frac{\nu_2(k)\nu_2^S(0)}{\nu_2^S(0)\nu_2^S(k)} \tag{5.14}$$

Analytische Ausdrücke, die nicht von Transportkoeffizienten, sondern nur von den Momenten von $S(k,\omega)$ abhängen, liefern die beiden Modelle (4.60) und (4.61):

Cocking-Egelstaff-Modell:

$$\frac{1}{2} S(k,0) = \frac{1}{2\pi} \frac{N_1}{N_2} \frac{S(k)}{\omega_0(k)} \tag{5.15}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \frac{N_1}{N_2} \frac{S(k)}{k} \sqrt{\frac{m\,S(k)}{k_B T}}$$

Modell von Lovesey

$$\frac{1}{2} S(k,0) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} S(k) \frac{\sqrt{\nu_2(k)}}{\nu_1(k)} \tag{5.16}$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{\pi}} S^2(k) \left[\frac{m}{k_B T} \left(3 - \frac{1}{S(k)}\right) + \frac{m}{k^2 k_B^2 T^2} \left\langle \left(1 - \cos kz\right) \frac{\partial^2}{\partial z^2} V(r) \right\rangle \right]^{\frac{1}{2}}$$

Man sieht, daß sich beim Cocking-Egelstaff-Modell dieselbe Temperaturabhängigkeit wie beim idealen Gas (5.5) ergibt. Dies Ergebnis wird durch die Annahme vorgegeben, daß die "Lebensdauer" des kooperativen Zustands

$$\tau = \left[Re\left\{ M_1(k, i\omega + 0) \right\} \right]^{-1} = \left[\frac{N_1 N_2 \omega_0}{N_2 + \omega^2/\omega_0^2} \right]^{-1} \qquad (5.17)$$

proportional zu $1/\omega_0$ und damit zu $T^{-1/2}$ sei. Diese Annahme erscheint durch nichts gerechtfertigt, zumal die gemessenen Linienbreiten der zu den kooperativen Moden gehörigen Maxima (Abb. 2 in /102/) temperaturunabhängig sind. Die Lebensdauer im Falle des Lovesey-Modells hat die Form:

$$\tau = (1 + \omega^2/\gamma_2^2) \left[\frac{1}{m} k^2 k_B T (2 + c(k)) + \frac{1}{m} \left\langle (1 - \cos kz) \frac{\partial^2}{\partial z^2} V(r) \right\rangle \right]^{-\frac{1}{2}} \qquad (5.18)$$

Da man annehmen kann, daß nur dort kooperative Moden existieren, wo der erste Term unter der Wurzel klein gegen den zweiten ist, ergibt sich aus dem Lovesey-Modell tatsächlich eine Temperaturunabhängigkeit der Lebensdauer τ. Die DFN liefert in diesem Falle eine T^{-1}-Abhängigkeit der Relaxationsrate. Die verschiedentlich verwendete Annahme einer $T^{-1/2}$-Abhängigkeit des dynamischen Strukturfaktors /41,43,109/ erscheint daher unbegründet. Nur für Werte von k oberhalb des für die Quadrupolrelaxation interessanten Bereiches (nichtwechselwirkendes Gas) ergibt ein solches Gesetz einen physikalischen Sinn.

In Abb. 10 werden die Temperaturabhängigkeiten, die sich aus den Formeln (5.7), (5.10), (5.11) und (5.16) für die Quadrupolrelaxationsrate von Gallium ergeben, miteinander verglichen. Die Raten wurden am Schmelzpunkt (303K)

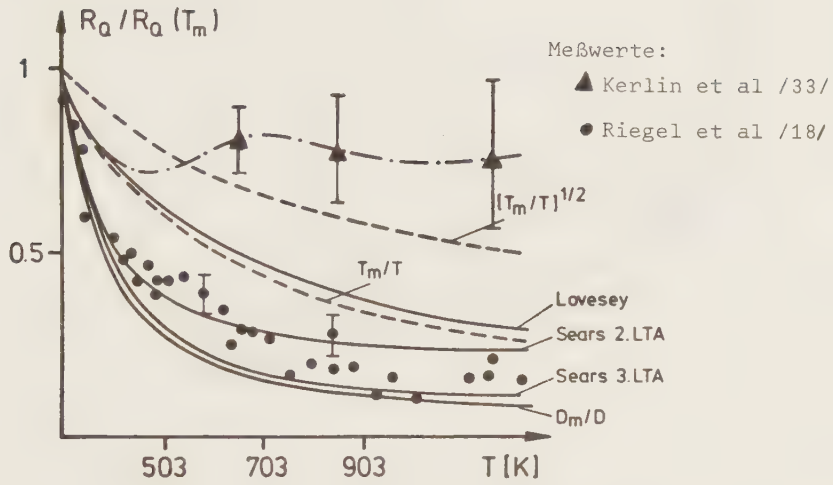


Abb. 10: Relative Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate R_q (normiert am Schmelzpunkt), die sich aus der Verbindung der DFN mit verschiedenen molekulardynamischen Modellen ergibt.

auf 1 normiert. (Strukturfaktor /118/, Diffusionskonstante /119,120/). Man sieht, daß das Lovesey-Modell tatsächlich eine T^{-1}-Abhängigkeit liefert. Ebenfalls aufgetragen sind die Meßwerte von Riegel et al./18/ und Kerlin et al. /33/, auf deren Interpretation wir im Abschnitt 5.2.4 eingehen wollen.

5.2.4 Vierfunktionennäherung

Da wir für die VFN sowohl $S(k,\omega)$ als auch $S_S(k,\omega)$ benötigen, ergibt sich aus unseren verschiedenen Modellen und Näherungen für die beiden Funktionen eine ganze Matrix von Kombinationsmöglichkeiten. Diese Matrix ist in Tabelle 3 aufgetragen. Sinnvolle Kombinationen sind durch Kreise gekennzeichnet und von 1 bis 14 durchnumeriert. Abb. 11 zeigt die für Ga resultierenden Temperaturabhängigkeiten.

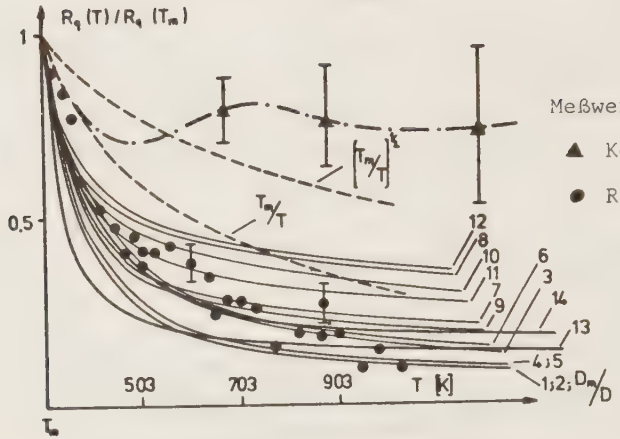


Abb. 11: Relative Temperaturabhängigkeit von R_q, die sich durch Verbindung der VFN mit verschiedenen molekulardynamischen Modellen ergibt (s. Tabelle 3).

Wir wollen hier nicht sämtliche 14 Ausdrücke hinschreiben, die sich durch Anwendung der zugehörigen Gleichungen (4.85) bis (4.92) ergeben, sondern nur näher auf die zu den Modellen der zweiten Stufe gehörenden Formeln eingehen. Wir werden im Abschnitt 5.2.7 sehen, daß mit ihrer Hilfe eine einfache Faustformel für das Temperaturverhalten der gemessenen Quadrupolrelaxationsraten abgeleitet werden kann.

Wie schon erwähnt, bietet die Kerr-Näherung als verallgemeinerter Random-Phase-Approximation die Möglichkeit, sowohl die statischen, als auch die dynamischen Eigenschaften flüssiger Metalle in konsistenter Weise zu beschreiben /76,114, 115/. Da sie im Rahmen des Kim-Nelkin-Schemas der erste Schritt über die Vineyard-Näherung hinaus ist, kann sie uns als Möglichkeit dienen, den Einfluß kollektiver Effekte auf die Quadrupolrelaxation zu studieren, die durch die Vineyard-Näherung vernachlässigt werden.

	$S(k,\omega)$ / $S_S(k,\omega)$	*Vineyard* $M_0 = M_0^S$	*Kerr* $M_0 = M_0^S/S(k)$ bzw. $M_1 = M_1^S$	*ELP* $M_1\nu_2^S = M_1^S\nu_2$ bzw. $M_2 = M_2^S$	*Lovesey* $M_2 = [\delta\nu_2/\pi]^{\frac{1}{2}}$
1. Stufe	*Freie Diffusion* $M_0 = Dk^2$	1	2		3
	Sprung-Diffusion $M_0 = \frac{Dk^2}{1+\frac{2k^2}{S^2}}$	4	5		6
2. Stufe	*Einstein-Modell* $M_1 = \gamma_E$		7	8	
	Modifiziertes Einst.-Modell $M_1 = \gamma_E \cdot (1+2k^2/S^2)$		9	10	
	2. LZN von Sears $M_1 = \gamma_E \cdot (1+m\beta D^2k^4)$		11	12	
3. Stufe	*3. LZN von Sears* $M_2 = \left[(DS^2)^2 + \frac{8k^2}{\pi\beta m}\right]^{\frac{1}{2}}$			13	14

Tab. 3: Verwendete Kombinationen der Selbst-Funktion $S_S(k,\omega)$ mit der konärenten Funktion $S(k,\omega)$ bei der Anwendung der Vierfunktionennäherung (s.Abb.12).

Verbindet man beispielsweise die Kerr-Approximation mit dem Einstein-Modell (Kombination (7)), so erhält man:

$$\tilde{S}(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi D k^2} \frac{\left(1 + m\beta D^2 k^2 \left(1 - \frac{1}{2} c(k)\right)\right)}{\left(2 - c(k) + \frac{1}{2} m\beta D^2 k^2 c^2(k)\right)} \tag{5.19}$$

Setzt man c(k) = o (Dies ist für $k \sim k_o$ der Fall), so geht (5.27) in den zur DFN gehörenden Ausdruck (5.10) über, der sich allerdings nicht aus dem Einstein-Modell, sondern aus dem 2. Langzeitmodell von Sears ergibt. Letzteres liefert bei Anwendung der VFN und der Kerr-Approximation den komplizierteren Ausdruck (Kombination (11))

$$\tilde{S}(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi D k^2} \frac{(1+m\beta D^2 k^2)\left(1 + \frac{m\beta D^2 k^2 (1-\frac{1}{2}c(k))}{(1+m\beta D^2 k^2)^2}\right)}{\left(2 - c(k) + \frac{1}{2}\frac{m\beta D^2 k^2 c^2(k)}{(1+m\beta D^2 k^2)^2}\right)} \tag{5.20}$$

Das Ergebnis für das modifizierte Einstein-Modell (Kombination (9)) hat eine ähnliche Form

$$\tilde{S}(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi D k^2} \frac{\left(1+\frac{2k^2}{s^2}\right)\left(1 + \frac{m\beta D^2 k^2 (1-\frac{1}{2}c(k))}{(1+2k^2/s^2)^2}\right)}{\left(2 - c(k) + \frac{1}{2}\frac{m\beta D^2 k^2 c^2(k)}{(1+2k^2/s^2)^2}\right)} \tag{5.21}$$

5.2.4 Vergleich der experimentell gemessenen mit der aus den molekulardynamischen Modellen folgenden Temperaturabhängigkeit

Wie eingangs erwähnt, wurden die vorliegenden Quadrupolrelaxationsdaten sowohl aus konventionellen NMR-Messungen an Grundzuständen als auch durch die Beobachtung des Strahlungszerfalls von Kernzuständen radioaktiver Verunreinigungen gewonnen. Da - wie wir noch sehen werden - die bei den beiden experimentellen Methoden ablaufenden Relaxationsprozesse nicht identisch sind, wollen wir den Vergleich der dynamischen Theorie mit den Meßdaten getrennt durchführen.

5.2.4.1 Konventionelle NMR

Die ersten Messungen der Temperaturabhängigkeit von R_q stammen von Cornell /13/. Er stellt in Ga und Hg eine geringfügige Temperaturabnahme fest:

$$^{69}Ga: R_q = (800 \pm 200) - (0.7 \pm 0.2)T \; s^{-1}$$
$$^{201}Hg: R_q = (69000 \pm 7000) - (80 \pm 8)T \; s^{-1}$$

die von Hanabusa und Bloembergen /11/ bestätigt wird. Rossini et al. /14/ können im gemessenen T-Bereich keine Temperaturabhängigkeit feststellen. Warren und Clark /8/ messen in In(400K - 1200 K) eine Zunahme und in Antimon (900 K - 1200 K) eine geringfügige Abnahme mit der Temperatur.

In allen diesen Experimenten wird der quadrupolare Anteil der Relaxationsrate von dem magnetischen durch Messung an zwei verschiedenen Isotopen("Isotopentrennung") abseparriert, so daß kein Zweifel darüber besteht, daß es sich wirklich um den quadrupolaren Anteil handelt. Der angegebene Fehler der genannten Daten ist jedoch fast halb so groß wie der Meßwert selbst, was den Aussagewert natürlich erheblich einschränkt. Zudem erstrecken sie sich jeweils nur über einen

verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich.

Wesentlich verläßlicher erscheinen die kürzlich von Kerlin und Clark /33/ publizierten R_q-Daten, die aus NMR-Messungen an ^{69}Ga und ^{71}Ga-Kernen im flüssigen Gallium durch Isotopentrennung gewonnen wurden. Diese Messung bestätigt die in den anderen Messungen aufgetretene Tendenz, daß R_q mit der Temperatur zwar abnimmt, aber nicht so stark wie der Kehrwert der Diffusionskonstante. Der Vergleich mit den verschiedenen auf die DFN und VFN (Abb. 10 und 11) angewandten molekulardynamischen Modellen zeigt, daß alle Modelle den "diffusiven" Aspekt der Temperaturabhängigkeit zu stark betonen.

Bei den Modellen zweiter Stufe ((5.19 bis (5.21) kann bei Anwendung der VFN die Diskrepanz damit erklärt werden, daß für die Dämpfungskonstante M_1 ein zu großer Wert eingesetzt wurde, so daß alle kollektiven Prozesse als zu schnell weggedämpft in die Theorie eingehen. Egelstaff /46/ führt im Zusammenhang mit der Brown'schen Bewegung eine effektive Masse $m^* = \nu m$ ein, die als so groß definiert wird, wie die Gesamtmasse der an einem "Bewegungsschritt" beteiligten Teilchen ist. Der Durchmesser $[\nu/s_0]^{\frac{1}{3}}$ eines solchen "Bewegungsclusters", der als Korrelationslänge bezeichnet wird, beträgt dann mehrere interatomare Distanzen.
Wir schreiben also

$$M_1 \cong \gamma_E^* = \frac{1}{m^* \beta D} = \frac{1}{\nu m \beta D} \qquad (5.22)$$

Ersetzen wir bei den Modellen zweiter Stufe m durch m^*, so ergibt sich:

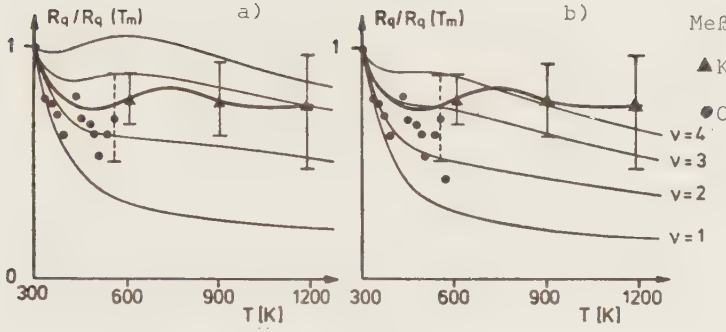


Abb. 12: Vergleich der ^{69}Ga-Meßdaten von Kerlin und Clark /33/ mit der relativen T-abhängigkeit, die durch die Modelle 2. Stufe vorausgesagt wird. Die effektive Masse wird von $\nu = 1$ bis $\nu = 4$ variiert. Die Punkte repräsentieren die Daten von Cartledge et al. /35/. a): Einstein-Modell; b): modif. Einst.-Modell; c): 2. LZN von Sears.

Einsteinmodell (Kombination ⑦)

$$\tilde{S}(k,0) = \frac{S(k)}{\pi\nu D k^2} \frac{\left(1+\nu^2 m\beta D^2 k^2 \left(1-\frac{1}{2}c(k)\right)\right)}{\left(2-c(k)+\frac{1}{2}\nu^2\beta m D^2 k^2 c^2(k)\right)} \qquad (5.23)$$

Modifiziertes Einsteinmodell (Kombination ⑨)

$$\tilde{S}(k,0) = \frac{S(k)}{\pi\nu D k^2} \frac{\left(1+\frac{2k^2}{s^2}\right)\left(1+\frac{\nu^2 m\beta D^2 k^2 (1-\frac{1}{2}c(k))}{(1+2k^2/s^2)^2}\right)}{\left(2-c(k)+\frac{1}{2}\frac{\nu^2\beta m D^2 k^2 c^2(k)}{(1+2k^2/s^2)^2}\right)} \qquad (5.24)$$

Zweite LZN von Sears: (Kombination (11))

$$\tilde{S}(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi D k^2 \nu} \frac{(1+m\beta D^2 k^2)\left(1 + \frac{\nu^2 m\beta D^2 k^2 (1-\frac{1}{2}c(k))}{(1+\nu m\beta D^2 k^2)^2}\right)}{\left(2 - c(k) + \frac{1}{2}\frac{m\beta D^2 k^2 \nu^2 c^2(k)}{(1+\nu m\beta D^2 k^2)^2}\right)} \qquad (5.25)$$

In Abb. 12 werden die aus (5.23) bis (5.25) resultierenden Temperaturabhängigkeiten für verschieden große effektive Massen mit der Messung von Kerlin und Clark verglichen. Im Falle des Einsteinmodells ergibt sich bei $\nu \approx 3$, bei den anderen Modellen bei $\nu \approx 4$ ungefähre Übereinstimmung mit der Messung.

5.2.4.2 Quadrupolrelaxation isomerer Kernzustände in Verunreinigungen (PAD)

Eine größere Anzahl von Experimenten der letzten Jahre /18, 24-34/ haben gezeigt, daß die PAD-Methode besser zur Beobachtung der Quadrupolrelaxation in flüssigen Metallen geeignet ist als die konventionelle NMR an Grundzuständen. Zum einen können Metalle untersucht werden, in denen konventionelle Quadrupolrelaxationsmessungen nicht möglich sind, da die Kernzustände der natürlich vorkommenden Isotope Spins $I<1$ haben (z. B. Sn und Pb); zum anderen sind die Messungen genauer, und es ist leichter möglich, die Temperatur über große Bereiche zu variieren./9/. Ein Nachteil, den wir schon genannt haben, besteht darin, daß in den meisten Fällen nur ein geeignetes Isotop zur Verfügung steht, so daß die Separation in magnetischen und quadrupolaren Anteil mit Hilfe der Korringa-Relation (1.1) durchgeführt werden muß. In den zitierten Arbeiten wurde fast ausnahmslos ein Korrelationsfaktor $K(\alpha) = 0.75$ verwendet.

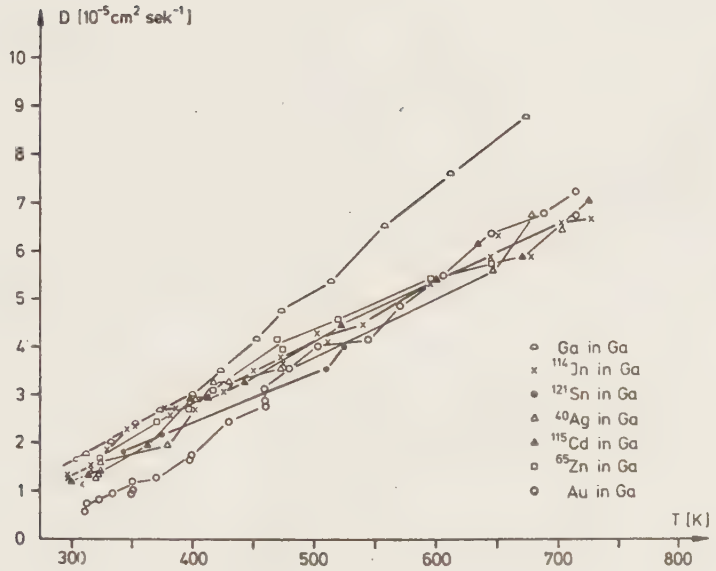


Abb. 13: Tracerdiffusionsmessungen verschiedener Verunreinigungen in flüssigem Ga (Eriksson et al. /120/)

Metall	$\gamma_\infty^{tot}(f=2)$	$\gamma_\infty^{rad}(f=2)$	$\gamma_\infty^{tot}(f=4)$	$\gamma_\infty^{rad}(f=4)$
Ge	-11.96	-11.51	-12.21	-10.72
Ga	-11.83	-11.03	-12.26	- 9.99

Tab. 4: Nach (3.106) berechnete ionische Antishieldingfaktoren für Ge und Ga. (γ_∞^{tot} enthält radiale und Winkelanregungen, γ_∞^{rad} enthält nur die radialen Anregungen.)

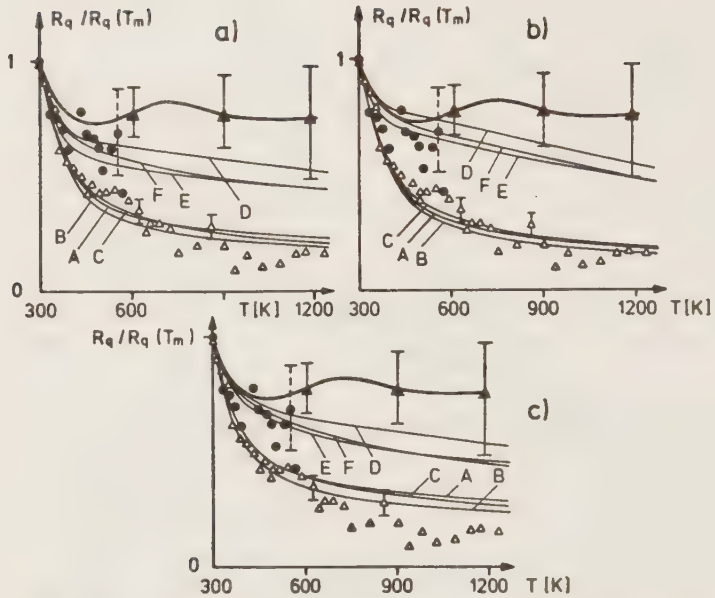


Abb. 14: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von R_q-Daten (NMR-Messungen: ▲▲▲ /33/, •••••••/35/, PAD-Messung ΔΔΔΔΔΔ /18/) mit den Voraussagen der Modelle zweiter Stufe. a),b),c) wie in Abb. 12.
A,B,C: $\nu = 1$; D,E,F: $\nu = 2$; A,D: $D_I = D_H$;
B,E: $Z_I D_I = Z_H D_H$; C,F: $D_I = D_{Sn \text{ in } Ga}$ (s.Abb.13).

Das interatomare Potential ist im Rahmen der Pseudopotentialtheorie zu den Ladungen der entsprechenden zwei Atome proportional:

$$V_{AB}(r) = \frac{Z_A Z_B e^2}{r}\left(1 - \int_0^\infty dq \, \frac{\sin(qr)}{q} F_N^{Ga}(q)\right) \qquad (5.26)$$

Da nach (4.43) der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zum Mittelwert der zweiten Ableitung des Paarpotentials ist, wollen wir den Ansatz machen

$$\frac{D_H}{D_I} = \frac{\left\langle \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_{IH}(r) \right\rangle}{\left\langle \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_{HH}(r) \right\rangle} \cong \frac{Z_I}{Z_H} \qquad (5.27)$$

wobei der Index H das Wirtsmetall und I die Verunreinigung bezeichnet. Leider gibt es keine Tracer-Diffusionsmessungen von Ge in Ga. Es liegen jedoch Diffusionsmessungen von einer Reihe anderer Fremdatome in flüssigem Ga vor /120/. In Abb. 13 wird die Temperaturabhängigkeit dieser Daten mit derjenigen der Diffusionskonstante von Ga in Ga verglichen. Man sieht, daß sich die Relation (5.27) etwa auf das Verhältnis von D_{In} zu D_{Sn} anwenden läßt, daß (5.27) jedoch keine universelle Gültigkeit zu haben scheint (jedenfalls nicht bzgl der Ladungen Z).

Die VFN bietet nun die Möglichkeit, ein von der Wirtssubstanz unterschiedliches dynamisches Verhalten der Probe in natürlicher Weise in die Theorie einzubeziehen, da ja in (2.40) $S_S(k,\omega)$ für den Bewegungsablauf des NMR-Atoms und $S(k,\omega)$ für den der restlichen Teilchen der Flüssigkeit steht. Bei der DFN ergeben sich Schwiegigkeiten, da nicht zwischen den beiden Bewegungsarten unterschieden wird.

Die sich aus der VFN ergebende Formel für das Kerr/Einstein-Modell sei hier angegeben (diejenigen für die anderen Modelle haben analoge Form):

$$\tilde{S}(k,0) = \frac{S(k)}{\pi \nu k^2} \frac{1 + \nu^2 m \beta k^2 \left(D_H + \frac{D_I}{S(k)}\right) / \left(D_H^{-1} + D_S^{-1}\right)}{D_I + \frac{D_H}{S(k)} + \nu^2 m \beta k^2 c^2(k) \frac{D_H D_I}{D_H^{-1} + D_I^{-1}}} \qquad (5.28)$$

Abb. 14 zeigt die resultierende Temperaturabhängigkeit ($\nu = 1$ und $\nu = 2$) mit $D_{Ge} = D_{Ga}$ (A;D), $D_{Ge} = 3/4\ D_{Ga}$ (B;E) und $D_{Ge} = D_{Sn}$ (D;F). Die Annahme einer Reduktion der Diffusionskonstanten durch den Ladungseffekt ergibt, wie man aus Abb. 14 sieht, zwar eine Korrektur in der "richtigen" Richtung, reicht aber

für die Erklärung der Diskrepanz der beiden erwähnten Messungen bei weitem nicht aus. Eine bessere Erklärung liefert, wie man sieht, die zusätzliche Annahme, daß im Falle der Fremdatom-Messung die effektive Masse kleiner ist als bei der Messung in reinem Gallium.

5.2.4.3 Unterschied zwischen PAD- und NMR-Messung in flüssigem Gallium

Beim Vergleich der relativen Temperaturabhängigkeit der Daten von Kerlin und Clark /33/ und derjenigen von Riegel et al. /18/ erhebt sich sofort die Frage nach dem Grund für die starke Diskrepanz. Die Wirtssubstanzen unterscheiden sich insofern, als im einen Fall (PAD) normales flüssiges Ga, im anderen Fall (NMR) zur Überwindung des Skin-Effekts eine Dispersion kleiner Tröpfchen ($\emptyset \sim 1\mu$) in einer organischen Substanz verwendet wurden. Da die Tröpfchen im Vergleich zu den atomaren Dimensionen immer noch sehr groß sind, dürfte sich dieser Unterschied weder auf den EFG noch auf die Dynamik auswirken. Der hauptsächliche Unterschied der beiden Messungen besteht also darin, daß im einen Fall (PAD) an einem Germanium-, im anderen Fall (NMR) an einem Galliumatom gemessen wurde, ein Unterschied, der im wesentlichen in der Ladung besteht, da die Massendifferenz unbedeutend ist.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die ionischen Antishieldingfaktoren für Ge fast denen für Ga gleichen, und numerische Berechnungen zeigen, daß bei gleichbleibendem "externen" EFG die Shieldingfunktionen für Ge sich kaum von denen für Ga unterscheiden.

5.2.5 Der Einfluß kooperativer Moden auf die Temperaturabhängigkeit von R_q

Untersucht man, welcher Teil der Ausdrücke (5.19) bis (5.21) bzw. (5.23) bis (5.25) dazu führt, daß das berechnete Temperaturverhalten der Relaxationsrate von der Proportionalität zu $D(t)^{-1}$ abweicht, so stellt man fest, daß hierfür wichtig ist, welche Werte die dimensionslose Größe $\delta^2 = mD^2k^2$ im uns interessierenden k-Bereich annimt Da diese Abweichung vom rein diffusiven Temperaturverhalten verschiedentlich mit der Existenz von schwingungsähnlichen Zuständen erklärt wurde /8,33,41/, liegt es nahe , einen Zusammenhang zwischen der Größe von δ^2 und der Existenz von solchen kooperativen Moden zu vermuten.
Zur Verdeutlichung der physikalischen Bedeutung dieses Parameters schreiben wir uns die Van-Hove-Funktion in der Näherung der zweiten Stufe hin:

$$S(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi} Re\left\{ \frac{1}{i\omega + \dfrac{\omega_0^2(k)}{i\omega + M_1(k)}} \right\} \qquad (5.29)$$

(5.29) hat die beiden Pole

$$P_{1;2} = \frac{M_1}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 - (2\omega_0/M_1)^2}\right) \qquad (5.30)$$

$\Delta = \omega_0/M_1$ ist (in vollständiger Analogie zum harmonischen Oszillator) die Diskriminante, die entscheidet, ob $S(k,\omega)$ ein "kooperatives" seitliches Maximum hat oder nicht - je nachdem ob sie größer ("Schwingfall") oder kleiner ("Kriechfall") als 0.5 ist. Im letzteren Falle, in welchem $S(k,\omega)$ nur ein Maximum bei $\omega=o$ hat, ist die Diskriminante Δ der Parameter, der den Einfluß kollektiver Prozesse auf die Li-

nienform (Verbreiterung, Bildung einer Schulter), kontrolliert. Grob gesprochen ist Δ gleich dem Produkt von Frequenz ω und Lebensdauer τ ($\Delta = \omega\tau$) eines kooperativen Zustandes. Die von uns behandelten Modelle zweiter Stufe ergeben bei Anwendung der Kerr-Näherung folgende Formeln für die Diskriminante:

Einsteinmodell:

$$\Delta^2 = \frac{1}{S(k)}\,\nu^2\delta^2 \tag{5.31}$$

Modifiziertes Einsteinmodell:

$$\Delta^2 = \frac{1}{S(k)}\,\frac{\nu^2\delta^2}{(1+2k^2/s^2)} \tag{5.32}$$

Zweite LZN von Sears:

$$\Delta^2 = \frac{1}{S(k)}\,\frac{\nu^2\delta^2}{(1+\nu\delta^2)} \tag{5.33}$$

Der Grund für die Notwendigkeit der Einführung der effektiven Masse m^* liegt darin, daß das Produkt $\omega\tau$ in der tatsächlichen Flüssigkeit größer als die unkorrigierte Größe ω_o/M_1 ist. Wie aus Abb. 9 ersichtlich ist, wird durch die Modelle nicht nur die Dämpfung überschätzt, sondern auch die Frequenz unterschätzt. Im Rahmen unserer rudimentären Theorie kommt der Korrektionsfaktor ν für beide Effekte auf.

Die zugehörigen Gleichungen für $\tilde{S}(k,o)$ können wir folgendermaßen zusammenfassen (es wurde nicht zwischen der Diffusionskonstanten des Wirts und der des Fremdatoms unterschieden):

$$\tilde{S}(k,o) = \frac{S(k)}{\pi}\left(\frac{M_1}{\nu_1+\nu_1^S} + \frac{1}{2M_1}\right) - \frac{M_1}{2}\frac{(\nu_1-\nu_1^S)^2}{\nu_1+\nu_1^S}\tilde{S}(k,o)$$

$$= \frac{S(k)M_1}{\pi(\nu_1+\nu_1^S)}\left(1+\frac{1}{2}\Delta^2(1+S(k))\right) - C^2(k)\frac{M_1\tilde{S}(k,o)}{\nu_1^S(1-\frac{1}{2}C(k))} \qquad (5.34)$$

Für das Einstein-Modell, verbunden mit der Kerr-Approximation (Kombination ⑦) gilt:

$$\tilde{S}(k,o) = \frac{S(k)}{\nu\pi Dk^2(2-C(k))}\left(1+\nu^2\delta^2(1-C(k))\right) - \frac{C^2(k)\,S^2(k,o)}{\nu Dk^2\left(1-\frac{1}{2}C(k)\right)} \qquad (5.35)$$

Der erste Term beschreibt die diffusiven, der zweite die kooperativen Relaxationsprozesse, der dritte ist ein Korrelationsterm. Letzterer trägt nur wenig zum Integral bei. Da der erste Term bei Anwendung des Einstein-Modells zur Inversen der Diffusionskonstante proportional ist, kann man vereinfachend sagen, daß die Abweichung der relativen Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate vom $D(T)^{-1}$-Gesetz im wesentlichen durch das Quadrat des Produkts $(\omega\tau)^2$ von Lebensdauer und Frequenz der beim Relaxationsprozeß beteiligten kooperativen Moden gegeben ist.

An dieser Stelle ist es wichtig zu betonen, daß sich die Relation (5.34) und der daran geknüpfte Zusammenhang mit den kooperativen Moden nur aus der VFN, nicht aber aus der DFN ergibt. Zwar sehen die Ausdrücke (5.8) - (5.10), die das Sprungdiffusionsmodell bzw. die Sears-Näherung über die DFN

liefern, sehr ähnlich aus, sie reflektieren jedoch nur die spezielle Eigenart der verwendeten Modelle, während (5.34) für ein beliebiges Modell zweiter Stufe gilt und daher einen allgemeinen physikalischen Zusammenhang sichtbar werden läßt. Der Grund für diese Überlegenheit der VFN über die DFN ist, daß in letztere nur der Nullpunkt (bzw. nur Frequenzen in der Größenordnung der Larmorfrequenz) des Dichtefluktuationsspektrums eingeht, während bei ersterer über das gesamte Spektrum, also auch über den für die hochfrequenten kooperativen Moden charakteristischen Bereich integriert wird. Somit kann die VFN auch Prozesse mit berücksichtigen, die im Festkörper der inelastischen Streuung eines Phonons am Kernspinsystem ("Raman-Prozeß", s. /121/) entsprechen.

5.2.6 Modell für die Temperaturabhängigkeit der PAD-Quadrupolrelaxationsraten

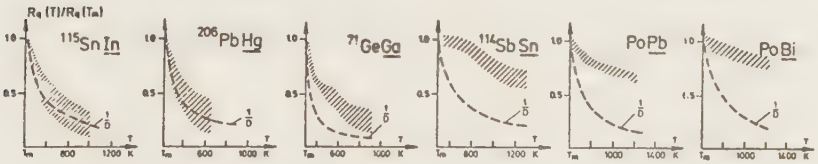
Abb. 15 zeigt die von Riegel und Mitarbeitern /18,24,26,31/ gemessenen Temperaturabhängigkeiten von PAD-Daten in flüssigem Ga, In, Hg, Sn, Pb und Bi. Für jedes Metall sind die zugehörigen Werte des Parameters $\delta_o^2 = mD(T_m)^2 k_o^2 / k_B T_m$ (T_m ist der Schmelzpunkt) angegeben. Man erkennt den deutlichen Zusammenhang dieser Größe mit der Abweichung vom diffusiven Gesetz. Bei Ga, In und Hg. wo δ_o^2 etwa 0.05 beträgt, folgt die Relaxationsrate vornehmlich der Diffusion, während bei Sn, Pb und Bi die kooperativen Prozesse sich stärker bemerkbar machen.

Um bei der numerischen Anpassung dieser Kurven aufwendige numerische Rechnungen zu vermeiden, wollen wir den EFG-Formfaktor durch eine analytische Funktion ersetzen:

$$F(k) \cong A\, j_2(k\alpha)\, e^{-\lambda k} \qquad (5.36)$$

Für S(k) wurde der Einfachheit halber der aus der Percus-Yevick-Harte-Kugel-Theorie /122/ folgende Ausdruck verwendet. Durch Vergleich mit Meßdaten wurde für den Harte-Kugel-Durchmesser d_o die empirische Relation $d_o = 6.9/k_o$ gefunden. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß sich der EFG-Formfaktor für Ga relativ gut durch (5.36) mit den Parametern A=3, d=2.8 Å, λ=0.112 Å anpassen läßt (vgl. Abb.8).

Für ein weiteres Metall X machen wir nun den Ansatz



$\delta_o^2 = 0.048$ $\delta_o^2 = 0.048$ $\delta_o^2 = 0.051$ $\delta_o^2 = 0.080$ $\delta_o^2 = 0.097$ $\delta_o^2 = 0.138$

Abb. 15: Vergleich der gemessenen Temperaturabhängigkeiten der Quadrupolrelaxationsrate R_q mit gemessenen Werten von $\delta_o^2 = mD^2(T_m)k_o^2/k_B T_m$; k_o = Maximum des Strukturfaktors, T_m = Schmelzpunkt.

$D_I = D_H$ $\quad \nu = 2$ | $\frac{D_I}{D_H} = \frac{Z_H}{Z_I}$ $\quad \nu = 2$ | $D_I = D_H$ $\quad \nu = 3$ | $\frac{D_I}{D_H} = \frac{Z_H}{Z_I}$ $\quad \nu = 3$ | $\frac{D_I}{D_H} = \frac{Z_H}{Z_I}$ $\quad \nu = 3$ | $\frac{D_I}{D_H} = \frac{Z_H}{Z_I}$ $\quad \nu = 3$

Einstein-Modell

modifiziertes Einstein-Modell

2. Langzeit-Näherung von Sears

Abb. 16: Vergleich der Daten aus Abb. 15 mit der durch die Modelle der zweiten Stufe vorausgesagten Temperaturabhängigkeit.

Element	ϱ_o^{-1} (au)	$\frac{\Delta\varrho_o}{\varrho_o \Delta T}$ (K^{-1})	D_o ($10^{-5} cm^2/s$)	Q_A (kcal/mol)	At.-Gew.	T_m (K)	k_o ($Å^{-1}$)	R_c (au)
Ga	131.5[a]	1.2[b]	34.5[c]	1.85[c]	69.72[b]	303.1[b]	2.5[f]	1.05[g]
In	175.3[a]	1.1[b]	28.9[d]	2.43[d]	114.82[b]	429.7[b]	2.3[h]	1.32[a]
Sn	181.5[a]	0.9[b]	30.2[d]	2.58[d]	118.69[b]	505.2[b]	2.3[h]	1.30[a]
Hg	157.8[a]	1.9[b]	8.5[d]	1.01[d]	200.59[b]	234.4[b]	2.3[h]	0.915[a]
Pb	203.4[a]	1.0[b]	91.5[d]	4.45[d]	207.19[b]	600.7[b]	2.2[h]	1.47[a]
Bi	239.4[a]	1.4[b]	66.0[e]	3.81[e]	208.98[b]	603.3[g]	2.1[h]	1.49[a]

Tab. 5: Eingabedaten zu Abb. 16. a) s. /53/; b) Handbook of Chemistry and Physics, 55. Ed., CRC-Press, Cleveland, Ohio, USA, 1974; c) s./119,120/, d) N. H. Nachtrieb, Adv. Phys. 16, 309 (1967); e) G. Döge, Z. Naturforsch. 20a, 634 (1965); f) s. /118/; g) s. Abschnitt 3.4; h) Y. Waseda, K. Suzuki, Sci. Rep. RITU (Japan),A24, 139 (1973).

$$\frac{\alpha^X}{\alpha^{Ga}} = \frac{k_o^{Ga}}{k_o^X} \quad ; \quad \frac{\lambda^X}{\lambda^{Ga}} = \frac{k_o^{Ga}}{k_o^X} \qquad (5.37)$$

(k_o ist das Maximum des gemessenen Strukturfaktors.)
Als einziger Anpassungsparameter wurde die effektive Masse $\nu = m^*/m$ verwendet, der jedoch nicht individuell, sondern für alle 6 Metalle insgesamt variiert wurde. Die verwendeten Eingabedaten sind in Tab. 5 angegeben. Aus den Darstellungen in Abb. 16 ist ersichtlich, daß die Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsraten mit Hilfe unserer Theorie ohne Berücksichtigung der Volumeneffekte (s. nächster Abschnitt) zumindestens qualitativ erklärt werden können. Man kann diesem Ergebnis entnehmen, daß die Messung der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate möglicherweise ein Test dafür sein kann, welche Rolle die kollektiven Prozesse im Vergleich zu den diffusiven Prozessen im flüssigen Metall spielen.

5.2.7 Vereinfachte Formel für R_q

Wenn wir definieren

$$\langle k^n V_{zz}^2 \rangle = \frac{1}{5} \sum_Q \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{k} \left| \tilde{u}_Q(\underline{k}) \right|^2 k^n S(k) \qquad (5.38)$$

so modifiziert sich die bekannte Formel von Abragam und Pound /7/ mit Hilfe des Kerr/Einstein-Modells und Gl. (5.35) zu

$$R_q \propto \frac{1}{D} \left\langle \frac{V_{zz}^2}{k^2} \right\rangle + \langle V_{zz}^2 \rangle \tau_{coll}$$

$$= \frac{1}{D} \left\langle \frac{V_{zz}^2}{k^2} \right\rangle + \frac{\vartheta^2 m D}{k_B T} \langle V_{zz} \rangle^2 = \frac{1}{D} \left\langle \frac{V_{zz}^2}{k^2} \right\rangle - \frac{\vartheta^2 m}{\eta_L a} \langle V_{zz}^2 \rangle \qquad (5.39)$$

Im Rahmen dieser Näherung können wir die Relaxationsrate also aus einem diffusiven und einem kollektiven Anteil zusammengesetzt denken:

$$R_q = R_q^{diff} + R_q^{coll} \qquad (5.40)$$

wobei der diffusive Anteil zur Inversen der Diffusionskonstanten, der kollektive Anteil zur Inversen der Viskosität, bzw. zu D/T proportional ist. Es ist interessant, die durch (5.39) gegebene Temperaturabhängigkeit von R_q^{coll} mit derjenigen der durch anharmonische,Raman-artige Phononenprozesse produzierten Quadrupolrelaxationsrate in Festkörpern /121/ zu vergleichen. Kurz unterhalb des Schmelzpunktes ist R_q (in Rahmen des Debye-Modells) zum Quadrat der Temperatur proportional, während sich im noch tieferen Temperaturbereich ein T^7-Gesetz ergibt. Nehmen wir an, daß für die Diffusionskonstante ein Arrhenius-Gesetz gilt:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{Q_A}{RT}} = D_0 e^{-\frac{T_A}{T}} \qquad (5.41)$$

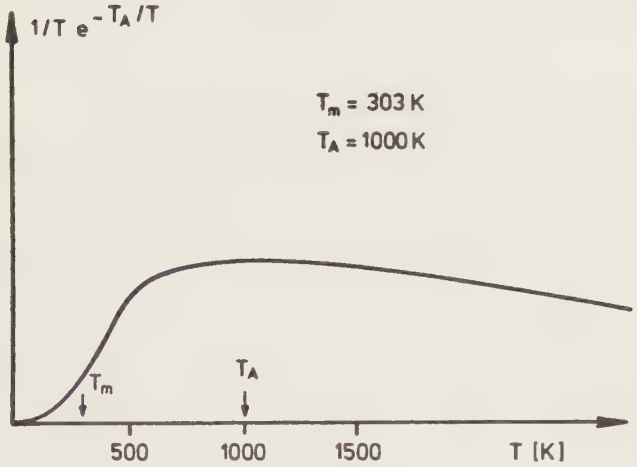


Abb. 17: Verlauf der Funktion $\exp(-T_A/T)/T$ (T_m und T_A für Ga).

(Q_A ist die Aktivierungsenergie und T_A die entsprechende Temperatur) so gilt

$$R_q^{coll}(T) \propto \frac{1}{T} e^{-\frac{T_A}{T}} \qquad (5.42)$$

In Abb. 17 ist dieser Temperaturverlauf mit dem zu Gallium gehörenden Parameter T_A = 1000 K /119.120/ dargestellt. Man sieht, daß oberhalb des Schmelzpunkts T_M R_q^{coll} linear mit der Temperatur ansteigt und dann bei T_A in einen temperaturunabhängigen Sättigungsbereich gerät. Unterhalb des Schmelzpunktes ergibt sich in ungefährer Übereinstimmung mit der Phononentheorie beim Übergang zu immer niedrigeren Temperaturen erst eine quadratische, dann eine exponentielle Temperaturabhängigkeit. Es wäre daher sicher sinnvoll, mit Hilfe der "Flüssig-Phononenzustände" von Nossal und Zwanzig /100/ (s. auch /87/ und /123/) die Spin-Phonon-Relaxations-

theorie /121/ für die Flüssigkeit zu übertragen, um zu einer einheitlichen Theorie zu gelangen.

5.3 Einfluß der thermischen Volumenausdehnung

Wie wir unter 5.1 ausgeführt haben, ist der direkte Einfluß der Volumenausdehnung auf R_q (über den Faktor g_o in Gleichung (5.1)) z. B. im Vergleich zu D(T) gering. Aussagen darüber, wie sich die durch die Volumenausdehnung bedingte Änderung des Strukturfaktors S(k) und der EFG-Funktion $\xi(r)$ auf die Quadrupolrelaxationsrate auswirkt, kann man nur machen, wenn man über das Modell (5.36) hinausgeht und explizite EFG-Berechnungen durchführt.

Nisniyama und Riegel /43/ (im folgenden mit NR abgekürzt) gehen bei der Beschreibung ihrer Experimente (Abb. 15 und 16) davon aus, daß die in Abb. 15 gezeigten unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten nicht so sehr durch die Dynamik, sondern hauptsächlich durch die Änderungen der Fermi-Wellenzahl k_F (s. Gl. (3.9)) verursacht werden. Für den Einfluß der Dynamik verwenden sie den $k^{-1}T^{-1/2}S(k)^{3/2}$-Ausdruck, den das Cocking-Egelstaff-Modell bei Anwendung der DFN liefert (und der, wie diskutiert wurde, zu theoretisch-physikalischen Inkonsistenzen führt).

Wie in Kapitel II gezeigt wurde, ist der EFG-Formfaktor sehr empfindlich davon abhängig, welche Modelle man für die dielektrische Abschirmfunktion $\varepsilon(k)$ und für das Pseudopotential w_o genommen werden. In Abb. 18 wird am Beispiel von Pb gezeigt, welchen unterschiedlichen Verlauf die Funktion $\xi^{ext}(r)$ und welchen unterschiedlichen Einfluß die Änderung des Parameters k_F hat, wenn verschiedene Modellpotentiale w_o bzw. verschiedene Abschirmfunktionen $\varepsilon(q)$ verwendet werden. (NR verwenden ein Coulombpotential mit Hartree-Abschirmung (3.54), s. Kurven E und F). Es ist da-

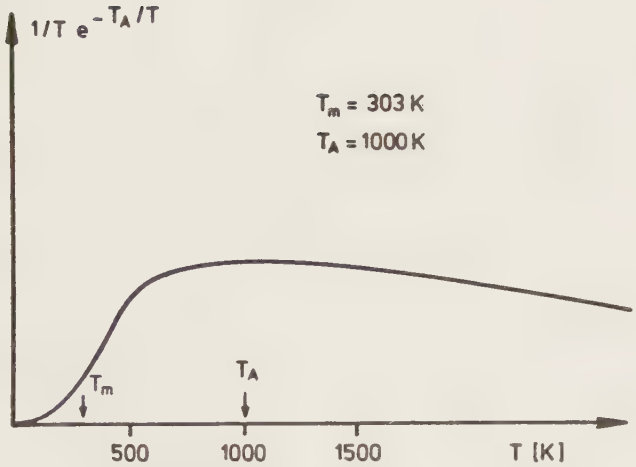


Abb. 17: Verlauf der Funktion $\exp(-T_A/T)/T$ (T_m und T_A für Ga).

(Q_A ist die Aktivierungsenergie und T_A die entsprechende Temperatur) so gilt

$$R_q^{coll}(T) \propto \frac{1}{T} e^{-\frac{T_A}{T}} \qquad (5.42)$$

In Abb. 17 ist dieser Temperaturverlauf mit dem zu Gallium gehörenden Parameter T_A = 1000 K /119.120/ dargestellt. Man sieht, daß oberhalb des Schmelzpunkts T_M R_q^{coll} linear mit der Temperatur ansteigt und dann bei T_A in einen temperaturunabhängigen Sättigungsbereich gerät. Unterhalb des Schmelzpunktes ergibt sich in ungefährer Übereinstimmung mit der Phononentheorie beim Übergang zu immer niedrigeren Temperaturen erst eine quadratische, dann eine exponentielle Temperaturabhängigkeit. Es wäre daher sicher sinnvoll, mit Hilfe der "Flüssig-Phononenzustände" von Nossal und Zwanzig /100/ (s. auch /87/ und /123/) die Spin-Phonon-Relaxations-

theorie /121/ für die Flüssigkeit zu übertragen, um zu einer einheitlichen Theorie zu gelangen.

5.3 Einfluß der thermischen Volumenausdehnung

Wie wir unter 5.1 ausgeführt haben, ist der direkte Einfluß der Volumenausdehnung auf R_q (über den Faktor ϱ_o in Gleichung (5.1)) z. B. im Vergleich zu D(T) gering. Aussagen darüber, wie sich die durch die Volumenausdehnung bedingte Änderung des Strukturfaktors S(k) und der EFG-Funktion $\xi(r)$ auf die Quadrupolrelaxationsrate auswirkt, kann man nur machen, wenn man über das Modell (5.36) hinausgeht und explizite EFG-Berechnungen durchführt.

Nishiyama und Riegel /43/ (im folgenden mit NR abgekürzt) gehen bei der Beschreibung ihrer Experimente (Abb. 15 und 16) davon aus, daß die in Abb. 15 gezeigten unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten nicht so sehr durch die Dynamik, sondern hauptsächlich durch die Änderungen der Fermi-Wellenzahl k_F (s. Gl. (3.9)) verursacht werden. Für den Einfluß der Dynamik verwenden sie den $k^{-1}T^{-1/2}S(k)^{3/2}$-Ausdruck, den das Cocking-Egelstaff-Modell bei Anwendung der DFN liefert (und der, wie diskutiert wurde, zu theoretisch-physikalischen Inkonsistenzen führt).

Wie in Kapitel II gezeigt wurde, ist der EFG-Formfaktor sehr empfindlich davon abhängig, welche Modelle man für die dielektrische Abschirmfunktion $\varepsilon(k)$ und für das Pseudopotential w_o genommen werden. In Abb. 18 wird am Beispiel von Pb gezeigt, welchen unterschiedlichen Verlauf die Funktion $\xi^{ext}(r)$ und welchen unterschiedlichen Einfluß die Änderung des Parameters k_F hat, wenn verschiedene Modellpotentiale w_o bzw. verschiedene Abschirmfunktionen $\varepsilon(q)$ verwendet werden. (NR verwenden ein Coulombpotential mit Hartree-Abschirmung (3.54), s. Kurven E und F). Es ist da-

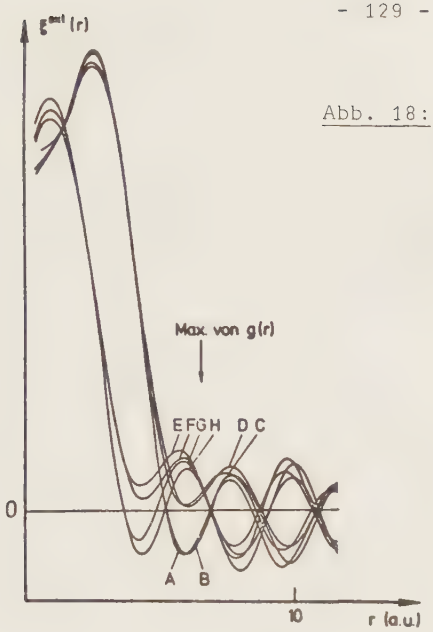
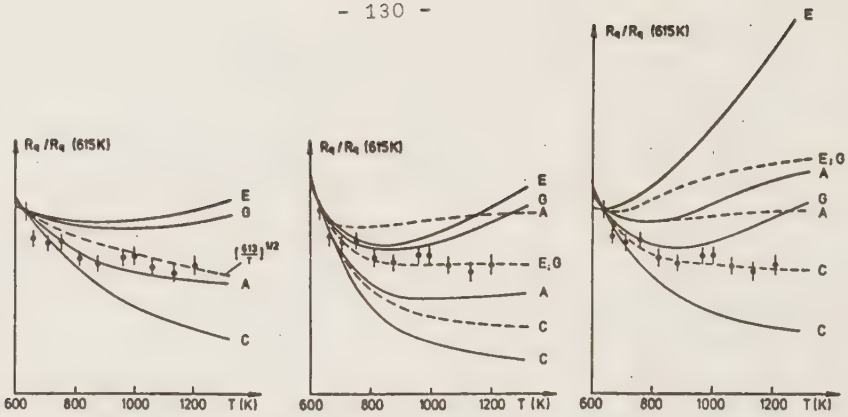


Abb. 18: Verschiedene Funktionen $\xi^{ext}(r)$ für flüssiges Blei mit jeweils zwei verschiedenen Werten von k_F (s. Tabelle 6)

Abb. 17	Abb. 18	$w_o(q)$	$\varepsilon(q)$
A: k_F = 0.835 B: k_F = 0.81	A	Gl.(3.68) mit R_c=1.47 (Ashcroft)	Gl. (3.56) (Kleinman)
C: k_F = 0.835 D: k_F = 0.81	C	Gl.(3.68) mit R_c=1.47 (Ashcroft)	Gl. (3.54) (Hartree)
E: k_F = 0.835 F: k_F = 0.81	E	Gl.(3.68) mit R_c=0. (Coulomb)	Gl. (3.54) (Hartree)
G: k_F = 0.835 H: k_F = 0.81	G	Gl. (3.68) mit R_c=0. (Coulomb)	Gl. (3.56) (Kleinman)

Tab. 6: Bezeichnung der in Abb. 17 und Abb. 18 für die Berechnung von $\xi^{ext}(r)$ verwendeten Modelle und Zahlenwerte



Cocking-Egelstaff-Modell mit Dreifunktionennäherung $\nu = 1$ $\nu = 2$ *Einstein/Kerr-Modell mit Vierfunktionennäherung*

Abb. 19: Temperaturabhängigkeit der quadrupolaren Relaxationsrate für flüssiges Blei mit (———) und ohne (-----) Einbezug der Volumenexpansion. ♦♦♦♦♦ : Meßwerte von Dimmling et al./24/ Alle Werte sind auf den Meßpunkt bei T = 615 K normiert.

her nicht verwunderlich, daß die sich aus dem Einbezug der Volumenexpansion ergebenden vorausgesagten relativen Temperaturabhängigkeiten der Quadrupolrelaxationsrate (Abb. 19) stark voneinander unterscheiden. (Bei der Berechnung von $\xi^{ext}(r)$ und R_q wurden die experimentell bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Strukturfaktoren von Steffen /124/ und North et al /125/ genommen.)

Angesichts dieser Empfindlichkeit des im Rahmen unserer Theorie vorausgesagten Einflusses der Volumenexpansion auf die verwendeten EFG-Modelle erscheint es gewagt, die von Metall zu Metall unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten von R_q (Abb. 15) unter Zuhilfenahme des Volumeneffektes erklären zu wollen. Man könnte z. B. fragen, ob die in Abb. 19 gezeigten unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten überhaupt physikalisch ablaufende Vorgänge widerspiegeln, oder ob sie nicht eventuell eine Folge der Verwendung des Modells (2.30)

für die Sholl-Funktion sind.
Diese Frage könnte durch eine Messung der Temperaturabhängigkeit von R_q bei konstant gehaltenem Volumen oder auch durch eine exakte molekulardynamische Berechnung der Shollfunktion geklärt werden. Ginge man davon aus, daß die Volumenexpansion tatsächlich entscheidend zur Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxationstate beiträgt, müßte man - wie es sich bei der Berechnung ihres Absolutwertes als notwendig erwiesen hat - bei der EFG-Berechnung wesentlich realistischere Modelle verwenden, als dies bisher der Fall ist. Z. B. sollten die verwendeten Pseudopotentiale mit der verwendeten Paarverteilungsfunktion konsistent sein und die elektronischen bzw. thermodynamischen Eigenschaften des untersuchten Metalls richtig beschreiben. Berechnet man z. B. mit Hilfe des von NR verwendeten Hartree-abgeschirmten Coulombpotentials nach (2.44) den spezifischen Widerstand von flüssigem Gallium, so erhält man den viel zu großen Wert 1243.5 $\mu\Omega$cm (Meßwert: 25.8 $\mu\Omega$cm /69/; das Ashcroftpotential ergibt zusammen mit der Hartree-Funktion den Wert 37.3 $\mu\Omega$cm und zusammen mit der Kleinman-Funktion den Wert 30.4 $\mu\Omega$cm.)

Wir stellen daher fest, daß eine endgültige Klärung des Einflusses der Volumenausdehnung auf die Quadrupolrelaxationsrate noch aussteht. Daß, wie in Abschnitt 5.2.6 gezeigt wurde, eine zufriedenstellende theoretische Beschreibung der beobachteten Temperaturabhängigkeiten auch ohne Berücksichtigung des Volumeneffektes möglich ist, können wir bei aller Vorsicht zumindest als Hinweis dafür nehmen, daß der Einfluß der Volumenausdehnung auf die Temperaturabhängigkeit von quadrupolaren Relaxationsraten in flüssigen Metallen überschätzt wurde. Die vorliegenden Rechnungen geben jedenfalls klare Aussagen darüber, welche Temperatureffekte allein aus der Berücksichtigung der dynamischen Prozesse theoretisch vorhergesagt werden können.

VI. Quadrupolrelaxation in flüssigen Legierungen

6.1 Einleitende Bemerkungen

Wie wir gesehen haben, spielen Dynamik und Struktur eines flüssigen Metalls bei Quadrupolrelaxationserscheinungen eine wichtige Rolle. Da man durch die Änderung der Zusammensetzung x einer Legierung die Struktur gewissermaßen von außen variieren kann, sind Quadrupolrelaxationsmessungen in Legierungen von besonderem Interesse.

Wie schon anfangs erwähnt, haben Titman und Jolly /38/ und später andere Autoren /21,42/ gezeigt, daß man aus der Konzentrationsabhängigkeit der Quadrupolrelaxationsrate Aufschlüsse über das Verhältnis des Selbst- und des Distinktteils der EFG-Korrelationsfunktion bekommen kann. Claridge et al. /21/ entnahmen ihren Messungen (In_xSb_{1-x},In_xBi_{1-x}), daß sich die beiden Terme in den zugehörigen reinen Substanzen zu 95% gegeneinander wegheben. Diese starke gegenseitige Auslöschung wird in der Legierung bei mittleren Zusammensetzungen z. T. aufgehoben, was einen starken Anstieg von R_q gegenüber der reinen Substanz zur Folge hat.

Eine weitere, schon erwähnte Eigenart der R_q-Daten in flüssigen Legierungen ist deren sich stark von den reinen Metallen unterscheidende Temperaturabhängigkeit. Quadrupolrelaxationsmessungen in einer ganzen Reihe von Systemen /8,17,19-23,27, 29,30,33-38/ haben gezeigt, daß die Quadrupolrelaxationsrate in Legierungen mittlerer Zusammensetzung stark mit der Temperatur abnimmt, während in den zugehörigen reinen Substanzen der Abfall mit der Temperatur wesentlich schwächer ist oder gar nicht zu beobachten ist.

Es soll nun versucht werden, durch die Verallgemeinerung der in den vorigen Abschnitten entwickelten Theorie, diese Phänomene zu verstehen. Wir wollen uns hier auf die Diskussion von binären Legierungen beschränken. Die Verallgemeinerung auf Systeme mit mehr als zwei Komponenten verläuft völlig analog.

6.2 Dichte-Dichtekorrelationsfunktionen

Bei der Diskussion der Eigenschaften einer binären flüssigen Legierung mit den Komponenten A und B sollen folgende Definitionen gelten:

N_α	Anzahl der Teilchen der Sorte α ; (α = A bzw. B)
$x_\alpha = N_\alpha / N$	Konzentration der Komponente α ;
$v_\alpha^\circ = v_\alpha / N$	spez. Volumen der Komponente α ;
$\bar{\varrho} = 1/(x_A v_A^\circ + x_B v_B^\circ)$	mittlere Dichte (lineare Näherung);
$\varrho_\alpha = x_\alpha \bar{\varrho}$	partielle Dichte.

Es ist $N_A + N_B = N$ und folglich $x_A + x_B = 1$.

Die intermediäre Streufunktion $I(\underline{k},t)$ können wir nun folgendermaßen aufteilen:

$$
\begin{aligned}
I(\underline{k},t) &= \\
&= \frac{x_A}{N_A}\left\{\sum_{\lambda=1}^{N_A}\sum_{\mu=1}^{N_A}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^A(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu^A(t)}\right\rangle + \sum_{\lambda=1}^{N_B}\sum_{\mu=1}^{N_A}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^B(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu^A(t)}\right\rangle\right. \\
&+ \left.\frac{x_B}{N_B}\left\{\sum_{\lambda=1}^{N_A}\sum_{\mu=1}^{N_B}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^A(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu^B(t)}\right\rangle + \sum_{\lambda=1}^{N_B}\sum_{\mu=1}^{N_B}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^B(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu^B(t)}\right\rangle\right.\right. \qquad (6.1) \\
&= x_A I_A(\underline{k},t) + x_B I_B(\underline{k},t)
\end{aligned}
$$

Die Funktionen $I_A(\underline{k},t)$ und $I_B(\underline{k},t)$ werden wiederum aufgeteilt:

$$
\begin{aligned}
I_\alpha(\underline{k},t) &= \frac{1}{N_\alpha}\left\{\sum_{\lambda=1}^{N_\alpha}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^\alpha(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\lambda^\alpha(t)}\right\rangle + \sum_{\lambda=0}^{NA}\sum_{\mu=0}^{N_\alpha}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^A(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu^\alpha(t)}\right\rangle + \sum_{\lambda=0}^{N_B}\sum_{\mu=0}^{N_\alpha}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^B(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu^\alpha(t)}\right\rangle\right\} \qquad (6.2) \\
&\cong \frac{1}{N}\left\{\sum_{\lambda=1}^{N}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^\alpha(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\lambda^\alpha(t)}\right\rangle + x_A\sum_{\lambda=0}^{N}\sum_{\mu=0}^{N}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^A(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu^\alpha(t)}\right\rangle + x_B\sum_{\lambda=0}^{N}\sum_{\mu=0}^{N}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}_\lambda^B(0)}\, e^{i\underline{k}\underline{R}_\mu^\alpha(t)}\right\rangle\right\} \\
&= I_\alpha^S(\underline{k},t) + x_A I_{A\alpha}^D(\underline{k},t) + x_B I_{B\alpha}^D(\underline{k},t)
\end{aligned}
$$

Wenn man nun definiert

$$I^{o}_{\alpha}(\underline{k},t) = I^{s}_{\alpha}(\underline{k},t) + I^{D}_{\alpha\alpha}(\underline{k},t) \tag{6.3}$$

so gilt

$$I^{o}_{\alpha}(\underline{k},t) = \frac{1}{N}\sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\mu=1}^{N}\left\langle e^{-i\underline{k}\underline{R}^{\alpha}_{\lambda}(o)}\; e^{i\underline{k}\underline{R}^{\alpha}_{\mu}(t)}\right\rangle \tag{6.4}$$

Formal ist dieser Ausdruck gleich der intermediären Streufunktion in der reinen Substanz. Er unterscheidet sich von ihr darin, daß die Bewegung $\underline{R}^{\alpha}_{\lambda}(t)$ unter Anwesenheit der Teilchen der anderen Sorte vonstatten geht.

Zum Zeitpunkt t = o gilt

$$\begin{aligned} I^{s}_{A}(\underline{k},o) &= I^{s}_{B}(\underline{k},o) = 1 \\ I^{D}_{AA}(k,o) &= \Gamma_{AA}(k) \\ I^{D}_{BB}(k,o) &= \Gamma_{BB}(k) \\ I^{D}_{AB}(k,o) &= I^{D}_{BA}(k,o) = \Gamma_{AB}(k) \end{aligned} \tag{6.5}$$

$\Gamma_{\alpha\beta}(k)$ heißen partielle Strukturfaktoren und können mittels nicht-energieauflösender Streuversuche in Legierungen bestimmt werden /126/. Liegen solche Messungen nicht vor, so kann man mit Hilfe der Percus-Yevick-Theorie /122/ unter Verwendung eines Harte-Kugel-Potentials analytische Näherungsausdrücke dafür angeben /127/. Wenn die Teilchendurchmesser der konstituierenden Substanzen gleich sind, ist $\Gamma_{AA} = \Gamma_{BB} = \Gamma_{AB} = S(k)-1$ ("substitutionelle Legierung").

Die Momente der zu den in (6.1) und (6.2) definierten Funktionen gehörenden Streugesetze haben folgende Form (s. Anhang E)

$$c_\lambda = x_A c_\lambda^A + x_B c_\lambda^B \; ; \; c_\lambda^S = x_A c_\lambda^{S;A} + x_B c_\lambda^{S;B} \tag{6.6}$$

$$c_0^\alpha = 1 + x_A \Gamma_{A\alpha} + x_B \Gamma_{B\alpha} \; ; \; c_0^{S;A} = c_0^{S;B} = 1 \tag{6.7}$$

$$c_4^\alpha = \frac{3k^4}{(\beta m_\alpha)^2} + \frac{k^2 \bar{g}}{\beta m_\alpha} \int d^3\underline{r} (1-\cos kz) \left\{ \frac{x_A}{m_A} g_{A\alpha}^{(r)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_{A\alpha} + \frac{x_B}{m_B} g_{B\alpha}^{(r)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_{B\alpha} \right\} \tag{6.8}$$

$$c_4^{S;\alpha} = \frac{3k^4}{(\beta m_\alpha)^2} + \frac{k^2 \bar{g}}{\beta m_\alpha} \int d^3\underline{r} \left\{ \frac{x_A}{m_A} g_{A\alpha}^{(r)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_{A\alpha} + \frac{x_B}{m_B} g_{B\alpha}^{(r)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_{B\alpha} \right\} \tag{6.9}$$

$$c_2^\alpha = c_2^{S;\alpha} = \frac{k^2}{\beta m_\alpha} \tag{6.10}$$

$\bar{g}\, g_{\alpha\beta}(r)$ ist die Fouriertransformierte von $\Gamma_{\alpha\beta}(k)$ und $V_{\alpha\beta}(r)$ ist das Paarpotential zwischen Teilchen der Sorte α und β. Definiert man mit Hilfe dieser Momente die zugehörigen $\nu(k)$-Koeffizienten (analog zu (4.10)), so kann man die Kettenbruchzerlegung der Laplacetransformierten der in (6.1) und (6.2) definierten Funktionen durchführen.

Es kommt nur noch darauf an, welche Gedächtnisfunktionen $M_n(k,p)$ eingesetzt werden. Um dies zu klären wollen wir die Ausdrücke, die sich durch Verallgemeinerung der durch das Kim-Nelkin-Schema repräsentierten Näherungen ergeben, im einzelnen hinschreiben und diskutieren:

6.3 Näherungen des Kim-Nelkin-Schemas

Die Verallgemeinerung des (exakten) Vineyard'schen Ausdrucks (4.64) sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} G(\underline{r},t) = x_A \Big\{ & G_S^A(\underline{r},t) + x_A \bar{g} \int g_{AA}(\underline{r}') H_A(\underline{r},\underline{r}',t)\, d^3\underline{r}' \\ & + x_B \bar{g} \int g_{AB}(\underline{r}') H_B(\underline{r},\underline{r}',t)\, d^3\underline{r}' \Big\} \\ + x_B \Big\{ & G_S^B(\underline{r},t) + x_A \bar{g} \int g_{BA}(\underline{r}') H_A(\underline{r},\underline{r}',t)\, d^3\underline{r}' \\ & + x_B \bar{g} \int g_{BB}(\underline{r}') H_B(\underline{r},\underline{r}',t)\, d^3\underline{r}' \Big\} \end{aligned} \qquad (6.11)$$

Fassen wir den ersten, zweiten und fünften (bzw. den dritten, vierten und sechsten) Term von (6.11) zusammen, so ergibt sich

$$G(\underline{r},t) = x_A G_A(\underline{r},t) + x_B G_B(\underline{r},t) \qquad (6.12)$$

mit
$$G_\alpha(\underline{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\underline{k}\, e^{-i\underline{k}\underline{r}}\, \underline{I}_\alpha(\underline{k},t)$$

$$= G_S^\alpha(\underline{r},t) + \bar{g} \int d^3\underline{r}' (x_A g_{A\alpha} + x_B g_{B\alpha}) H_\alpha(\underline{r},\underline{r}',t) \qquad (6.13)$$

Die Verallgemeinerung der Vineyardnäherung besteht nun darin, $H_\alpha(\underline{r},\underline{r}',t)$ durch $G^S_\alpha(\underline{r}-\underline{r}',t)$ zu ersetzen. Anders ausgedrückt: Wenn $G^\alpha_{\underline{k}}(p)$ durch

$$G^\alpha_{\underline{k}}(p) = \frac{\nu_0^\alpha(k)}{p + M_0^\alpha(\underline{k},p)} \tag{6.14}$$

gegeben ist, dann bedeutet die Vineyardnäherung

$$M_0^\alpha(\underline{k},p) = M_0^{S;\alpha}(\underline{k},p) \tag{6.15}$$

In Verallgemeinerung von (6.15) probieren wir nun den Ansatz

$$G^\alpha_{\underline{k}}(p) = \cfrac{\nu_0^\alpha(k)}{p + \cfrac{\nu_1^\alpha(k)}{p + M_1^\alpha(\underline{k},p)}} \tag{6.16}$$

Kerr-Approximation

$$M_1^\alpha(\underline{k},p) = M_1^{S;\alpha}(\underline{k},p) \tag{6.17}$$

ELP-Approximation

$$M_1^\alpha(\underline{k},p) = \frac{\nu_2^\alpha(k)}{\nu_2^{\alpha;S}(k)} M_1^{\alpha;S}(k,p) \tag{6.18}$$

mit

$$\nu_1^\alpha(k) = k^2/\beta m_\alpha c_0^\alpha(k) \tag{6.19}$$

und

$$\frac{\gamma_2^{\alpha}(k)}{\gamma_2^{\alpha;s}(k)} = \frac{C_4^{\alpha}/C_3^{\alpha} - C_2^{\alpha}/C_0^{\alpha}}{C_4^{\alpha;s}/C_3^{\alpha;s} - C_2^{\alpha;s}} \tag{6.20}$$

6.4 EFG-Korrelationsfunktion

Ausgehend von der VFN von Sholl und Warren können wir mit Hilfe der im vorigen Abschnitt entwickelten Definitionen und Näherungen die EFG-Korrelationsfunktion $J_{QQ}^{22}(t)$ für binäre Legierungen hinschreiben:

$$\begin{aligned} J_{QQ}^{22}(t) = \frac{\bar{g}}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{k}\; I_{NMR}^{S}(\underline{k},t) \\ \cdot \Big\{ x_A \left|\tilde{u}_Q^A(\underline{k})\right|^2 I_A^S(\underline{k},t) + x_B \left|\tilde{u}_Q^B(\underline{k})\right|^2 I_B^S(\underline{k},t) \\ + x_A^2 \left|\tilde{u}_Q^A(\underline{k})\right|^2 I_{AA}^D(\underline{k},t) + x_B^2 \left|\tilde{u}_Q(\underline{k})\right|^2 I_{BB}^D(\underline{k},t) \\ + x_A x_B \left(\tilde{u}_Q^A(\underline{k}) \tilde{u}_Q^{B*}(\underline{k}) I_{AB}^D(\underline{k},t) + \tilde{u}_Q^B(\underline{k}) \tilde{u}_Q^{A*}(\underline{k}) I_{BA}^D(\underline{k},t) \right) \Big\} \end{aligned} \tag{6.21}$$

$I_{NMR}^{S}(\underline{k},t)$ ist die Selbst-Funktion derjenigen Teilchensorte, zu der der beobachtete Kern gehört.

Mit den Relationen

$$\begin{aligned} I_{\alpha}^{o} &= I_{\alpha}^{S} + I_{\alpha\alpha}^{D} \\ x_{\beta} I_{\beta\alpha}^{D} &= I_{\alpha} - x_{\alpha} I_{\alpha}^{o} - x_{\beta} I_{\alpha}^{S} \end{aligned} \tag{6.22}$$

erhalten wir

$$J^{22}_{QQ}(t) = \frac{\bar{g}}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{k}\; I^{S}_{NMR}(\underline{k},t)$$

$$\cdot\Big\{ x_A |\tilde{u}^A_Q(\underline{k})|^2 I^{o}_A(\underline{k},t) + x_B |\tilde{u}^B_Q(k)|^2 I^{o}_B(\underline{k},t)$$

$$- x_A x_B \big(\tilde{u}^A_Q(\underline{k}) - \tilde{u}^B_Q(\underline{k})\big)\big(\tilde{u}^{A*}_Q(\underline{k}) I^{D}_{AA}(\underline{k},t) - \tilde{u}^{B*}_Q(\underline{k}) I^{D}_{BB}(\underline{k},t)\big) \qquad (6.23)$$

$$+ x_A\, \tilde{u}^B_Q(k)\, \tilde{u}^{A*}_Q(k)\big(I_A(\underline{k},t) - I^{o}_A(\underline{k},t)\big)$$

$$+ x_B\, \tilde{u}^A_Q(k)\, \tilde{u}^{B*}_Q(k)\big(I_B(\underline{k},t) - I^{o}_B(\underline{k},t)\big)\Big\}$$

und entsprechend

$$J^{22}_{QQ}(\omega) = \frac{\bar{g}}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{k}$$

$$\cdot\Big\{ x_A |\tilde{u}^A_Q(\underline{k})|^2 \tilde{S}^{o}_A(\underline{k},\omega) + x_B |\tilde{u}^B_Q(\underline{k})|^2 \tilde{S}^{o}_B(\underline{k},\omega)$$

$$- x_A x_B \big(\tilde{u}^A_Q(\underline{k}) - \tilde{u}^B_Q(\underline{k})\big)\big(\tilde{u}^{A*}_Q(\underline{k}) \tilde{S}^{D}_{AA}(\underline{k},\omega) - \tilde{u}^{B*}_Q(\underline{k}) \tilde{S}^{D}_{BB}(\underline{k},\omega)\big) \qquad (6.24)$$

$$+ x_A\, \tilde{u}^B_Q(\underline{k})\, \tilde{u}^{A*}_Q(\underline{k})\big(\tilde{S}_A(\underline{k},\omega) - \tilde{S}^{o}(\underline{k},\omega)\big)$$

$$+ x_B\, \tilde{u}^A_Q(\underline{k})\, u^{B*}_Q(\underline{k})\big(\tilde{S}_B(k,\omega) - \tilde{S}^{o}_B(k,\omega)\big)\Big\}$$

Nimmt man an, daß $\tilde{S}_A(k,o) = \tilde{S}^{o}_A(k,o)$ und $\tilde{S}_B(k,o) = \tilde{S}^{o}_B(k,o)$ ist, so fallen die beiden letzten Terme fort, und es ergibt sich für die Relaxationsrate

$$R_q = \frac{2\pi}{15} f(I,\lambda)\left(\frac{e^2 Q_o}{\hbar}\right)^2 \bar{g}\int_0^{\infty} d k\, k^2$$

$$\cdot\Big\{ x_A z_A^{*2} F_A^2(k)\, \tilde{S}_A(k,o) + x_B z_B^{*2} F_B^2(k) \tilde{S}_B(k,o) \qquad (6.25)$$

$$+ x_A x_B \big(z_A^{*} F_A(k) - z_B^{*} F_B(k)\big)\big(z_A^{*} F_A(k)\big[\tilde{S}^{S}_A(k,o) - \tilde{S}_A(k,o)\big]$$

$$- z_B^{*} F_B(k)\big[\tilde{S}^{S}_B(k,o) - \tilde{S}_B(k,o)\big]$$

Die ersten beiden Terme sind einfach die lineare Interpolation zwischen den Relaxationsraten der reinen Metalle, während der dritte Term für den starken Anstieg von R_q im mittleren Konzentrationsbereich aufkommt.

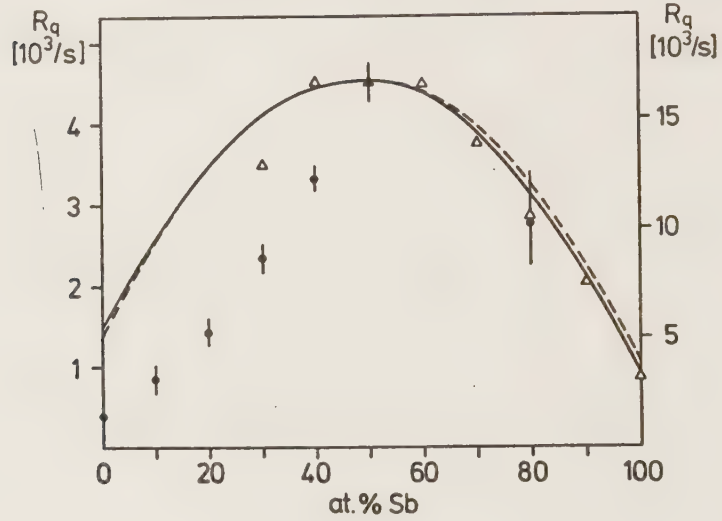


Abb. 20: Relative Konzentrationsabhängigkeit von R_q für $In_{1-x}Sb_x$ bei 900 K, verglichen mit den Messungen von Claridge et al (Δ) /21/ und v.Hartrott et al. (□) /37/. Es wurde angenommen /21/, daß die Diffusionskoeffizienten gleich und konzentrationsunabhängig sind. EFG-Funktionen (r) nur mit radialen Anregungen mit den in /53/ angegebenen Parametern R_c und k_F für In und Sb. (Abschirmfunktion $\varepsilon(q)$ mit Austauschkorrektur). ———: Einstein-Modell und mod. Einsteinmodell; -----: 2. Langzeitnäherung von Sears

6.5 Relative Konzentrationsabhängigkeit: Beispiel In-Sb

Daß die relative Konzentrationsabhängigkeit tatsächlich im Rahmen der vorliegenden Theorie einigermaßen gut beschrieben wird, zeigt Abb. 20, in der die aus den drei Modellen der zweiten Stufe und Gl. (6.25) folgenden Konzentrationsabhängigkeiten für ^{117}Sb in $In_{1-x}Sb_x$ zusammen mit den experimentellen Resultaten /21,37/ aufgetragen sind. Die verwendeten Eingabedaten und Näherungen sind der Legende zu entnehmen. Bei Berechnung der gezeigten Parabel wurde allerdings die einschneidende Annahme gemacht, daß die EFG-Funktionen $F_\alpha(k)$ in der Legierung gleich denjenigen der zugehörigen reinen Metalle sind. Diese Annahme ist sicherlich nicht streng haltbar, da zum einen ja stets nur ein k_F für die gesamte Legierung existieren kann, zum anderen zu vermuten ist, daß in der In-Sb-Legierung auch Umladungsprozesse stattfinden (s./8,33/). Wir nehmen die beiden verwendeten Funktionen $F_{In}(k)$ und $F_{Sb}(k)$ daher lediglich als Beispiel dafür, daß nicht nur die Ladungsdifferenz, sondern auch der Unterschied in der k-Abhängigkeit beim Zustandekommen des starken Maximums in der Konzentrationsabhängigkeit eine Rolle spielen kann.

6.6 Temperaturabhängigkeit

Setzt man $\tilde{S}_A(k,o) = \tilde{S}_B(k,o)$, so reduziert sich (6.25) auf eine sehr übersichtliche Form (Def.: $u_\alpha = Z_\alpha^* F_\alpha(k)$):

$$R_q \propto \int_0^\infty dk\, k^2 \left\{ (x_A u_A^2 + x_B u_B^2)\, \tilde{S}(k,0) - x_A x_B (u_A - u_B)^2 \tilde{S}_D(k,0) \right\} \qquad (6.26)$$

V.Hartrott und Mitarbeiter haben gezeigt /37,129/, daß man diese Formel in Analogie zum Neutronen-Wirkungsquerschnitt (4.1) (Vorhandensein von verschiedenen Streulängen) bringen

kann. Definiert man nämlich:

$$\mathcal{U}_{coh}^2 = \langle \mathcal{U} \rangle^2 = (x_A \mathcal{U}_A + x_B \mathcal{U}_B)^2 \qquad (6.27)$$

und

$$\mathcal{U}_{incoh}^2 = \langle \mathcal{U}^2 \rangle - \langle \mathcal{U} \rangle^2 = x_A x_B (\mathcal{U}_A - \mathcal{U}_B)^2 \qquad (6.28)$$

so folgt

$$R_q \propto \int_0^\infty \alpha k k^2 \left\{ \mathcal{U}_{coh}^2(k) S(k,0) + \mathcal{U}_{incoh}^2(k) S_s(k,0) \right\} \qquad (6.29)$$

Macht man nun in Verallgemeinerung der Ergebnisse des vorigen Kapitels die simple Näherung

$$\tilde{S}(k,0) \cong \frac{S(k)}{2\pi\nu} \left(\frac{1}{Dk^2} + \nu^2 \frac{mD}{k_B T} \right) \qquad (6.30)$$

$$\tilde{S}_s(k,0) \cong \frac{1}{2\pi\nu} \left(\frac{1}{Dk^2} + \nu^2 \frac{mD}{k_B T} \right) \qquad (6.31)$$

so ergibt sich

$$R_q \propto \int_0^\infty \alpha k k^2 \left\{ \mathcal{U}_{coh}^2(k) S(k) \left(\frac{1}{Dk^2} + \frac{\nu^2 mD}{k_B T} \right) \right. \qquad (6.32)$$
$$\left. + \mathcal{U}_{incoh}^2(k) \left(\frac{1}{Dk^2} + \frac{\nu^2 mD}{k_B T} \right. \right.$$

Wie man sieht, geht beim ersten Integral vor allem der Bereich $k \sim k_o$ ein, während der Wert des zweiten Integrals im wesentlichen durch das Maximum von $u^2_{incoh}(k)$ bei $k \sim 1$ Å^{-1} gegeben ist. In diesem Bereich kann man $\nu^2 mD/k_BT$ gegen $1/Dk^2$ vernachlässigen, zumal bekannt ist, daß für $k \gtrsim 1$ Å^{-1} die Diffusionsnäherung (4.24) noch gute Dienste leistet /95/.

Wir können die Relaxationsrate in Legierungen also in drei Teile aufteilen:

$$R_q = R_q^{coh,diff} + R_q^{coh,coll} + R_q^{incoh} \qquad (6.33)$$

Die Temperaturabhängigkeit des ersten und zweiten Terms ist (im Rahmen des Kerr/Einstein-Modells) wie in den reinen Metallen durch $1/D(T)$ bzw. $D(T)/T$ gegeben, während der dritte Term nur über $1/D(T)$ von der Temperatur abhängt.
Da bei mittleren Konzentrationen der Absolutwert von R_q^{incoh} um ein Beträchtliches größer ist als der von R_q^{coh}, läßt sich das beobachtete Temperaturverhalten der Kernquadrupolrelaxationsraten in flüssigen Legierungen auf folgende Weise erklären:
Nimmt man an, daß die kooperativen Moden in den entprechenden reinen Metallen einen relativ starken Beitrag zur Quadrupolrelaxation leisten, so ergibt sich eine nur schwache Temperaturabhängigkeit von R_q^{coh}, was in Übereinstimmung mit den Experimenten in den zugehörigen reinen Metallen steht /8,19-23,27,33-38/. Geht man jedoch von der reinen Substanz zur Legierung über, so wird schon bei recht kleinen Konzentrationen der inkohärente Term dominant, was - wiederum in Übereinstimmumg mit den Experimenten - zu einer starken Temperaturabhängikeit von R_q führt, die dem $1/D(T)$-Gesetz folgt.

VII. Zusammenfassung

Grundlage für die theoretische Berechnung des quadrupolaren Anteils R_q der Spin-Gitter-Relaxationsrate in flüssigen Metallen ist der von Sholl, Warren und Gabriel formulierte Zusammenhang zwischen den Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten (EFG) und denen der Dichte.

Dieser Zusammenhang ergibt im Falle der "Dreifunktionennäherung" (DFN) eine Relation der Quadrupolrelaxationsrate zum niederfrequenten Grenzwert des Streugesetzes $S(k,\omega)$, während sich aus der "Vierfunktionennäherung" (VFN) ein Ausdruck für R_q ergibt, der die Faltung von $S(\underline{k},\omega)$ mit seinem Selbst-Anteil $S_S(\underline{k},\omega)$ enthält.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit ist dem Bemühen gewidmet, Ausdrücke für den EFG, den ein einzelnes Ion am Kernort produziert, als Funktion seines Abstandes von Kern zu gewinnen. Die Fouriertransformierte des Produkts dieser Funktion mit der Paarverteilungsfunktion g(r) geht als "EFG-Formfaktor" in die Formel für R_q ein. Die EFG-Berechnungen mit Hilfe des dielektrisch abgeschirmten Ashcroft-Modellpotentials unter Einbezug des Sternheimereffekts zeigen, daß sowohl Größenordnung aus auch Verlauf der EFG-Funktionen empfindlich von den Einzelheiten des gewählten Pseudopotentials und der gewählten dielektrischen Funktion abhängen. Daher wird die Schlußfolgerung gezogen, daß man, um verläßliche Aussagen über die Absolutgröße von R_q zu gewinnen, über die in dieser Arbeit bei der Berechnung der Elektronendichte verwendeten Modelle hinausgehen muß. Es wird jedoch angenommen, daß die EFG-Berechnungen zur Berechnung der k-Abhängigkeit des EFG-Formfaktors ausreichen. Als Ergebnis erhält man für Ga näherungsweise eine exponentiell schwach gedämpfte sphärische Besselfunktion zweiter Ordnung.

Die Dichtefluktuationen im flüssigen Metall werden mit Hilfe einer "Green'schen Funktion" $G_{\underline{k}}(p)$ beschrieben, welche die Laplacetransformierte der intermediären Streufunktion ist. Eine Kettenbruchentwicklung, welche das Kurzzeitverhalten (Summenregeln) der Fluktuationen exakt berücksichtigt, liefert handliche Ausdrücke für verschiedene in der Theorie der unelastischen Neutronenstreuung verwendete Modelle für $S(\underline{k},\omega)$ und $S_S(\underline{k},\omega)$.

Anhand analytischer Formeln für die Faltung von $S(\underline{k},\omega)$ mit $S_S(\underline{k},\omega)$ kann im folgenden mit Hilfe der VFN und der Kerr-Approximation - die das Analogon zur "Random-Phase-Approximation bei den Quantenflüssigkeiten ist - gezeigt werden, daß sich die Quadrupolrelaxationsrate aus einem zu diffusiven und einem zu kooperativen Prozessen gehörenden Anteil zusammensetzt. Die kooperativen Prozesse werden von der DFN nicht berücksichtigt, da sie nur den Nullpunkt des Dichtefluktuationsspektrums in die Theorie mit einbezieht.
Die Temperaturabhängigkeit des diffusiven Anteils folgt - wie bereits bekannt war - derjenigen der inversen Diffusionskonstante 1/D(T). Die Temperaturabhängigkeit des kooperativen Anteils von R_q kann durch ein D/T-Gesetz beschrieben werden.

Der Vergleich mit experimentell gemessenen Temperaturabhängigkeiten zeigt, daß die dimensionslose Größe $\delta_o^2 = mD(T_m)^2 k_o^2/k_B T_m$ (wo k_o das Maximum des durch Röntgenstreuung gemessenen Strukturfaktors S(k) und T_m der Schmelzpunkt ist),die im Rahmen der verwendeten Näherungen zum Quadrat des Produkts $(\omega\tau)^2$ von Frequenz und Lebensdauer der hochfrequenten kooperativen Moden der Flüssigkeit proportional ist, kontrolliert, welchen Einfluß letztere auf die Quadrupolrelaxation haben, d. h. wie stark die gemessenen R_q- Raten vom 1/D(T)-Gesetz abweichen.

Noch ungeklärt ist, in welcher Weise die durch die Volumenausdehnung gegebene Temperaturabhängigkeit der Fermi-Wellenzahl k_F diejenige der Quadrupolrelaxationsrate beeinflußt.

Die Verallgemeinerung der Theorie auf Legierungen bestätigt die aus den Messungen abgeleitete Vorstellung, daß sich in den reinen Metallen die elektrischen Feldgradienten stark gegenseitig wegheben, und daß daher durch Hinzulegieren einer anderen metallischen Substanz ein starker zusätzlicher "inkohärenter" Relaxationskanal entsteht, dessen Temperaturabhängigkeit durch die Inverse der Diffusionskonstante gegeben ist.

Anhang

A. Sphärische Besselfunktionen

A.1 Definitionen

Die sphärischen Besselfunktionen $j_\ell(\varrho) = \left[\frac{\pi}{2\varrho}\right]^{\frac{1}{2}} J_{\ell+\frac{1}{2}}(\varrho)$

gehorchen der radialen Schrödingergleichung

$$\left[\frac{1}{\varrho}\left(\frac{\alpha}{\alpha\varrho}\right)\varrho - \frac{\ell(\ell+1)}{\varrho^2} + 1\right] j_\ell(\varrho) = 0 \qquad \text{(A1)}$$

Die Lösungen für $\ell = 0$ und $\ell = -1$ lauten:

$$j_0(\varrho) = \frac{\sin\varrho}{\varrho}, \qquad \text{(A2)}$$

$$j_{-1}(\varrho) = \frac{\cos\varrho}{\varrho}. \qquad \text{(A3)}$$

Die restlichen Funktionen ergeben sich durch die Rekursionsformel

$$j_\ell(\varrho) = \frac{2\ell-1}{\varrho} j_{\ell-1}(\varrho) - j_{\ell-2}(\varrho). \qquad \text{(A4)}$$

Insbesondere ist

$$j_1(\varrho) = \frac{\sin\varrho}{\varrho^2} - \frac{\cos\varrho}{\varrho}, \qquad \text{(A5)}$$

$$j_2(\varrho) = \frac{3\sin\varrho}{\varrho^3} - \frac{3\cos\varrho}{\varrho^2} - \frac{\sin\varrho}{\varrho}. \qquad \text{(A6)}$$

Für die Ableitungen gilt

$$\frac{d}{d\varrho}\left(\frac{j_\ell(\varrho)}{\varrho^\ell}\right) = -\frac{j_{\ell+1}(\varrho)}{\varrho^\ell}, \tag{A7}$$

$$\frac{d}{d\varrho}\left(\varrho^{\ell+1} j_\ell(\varrho)\right) = \varrho^{\ell+1} j_{\ell-1}(\varrho). \tag{A8}$$

Nach Potenzen von ϱ entwickelt, ergibt sich für $\ell \geq 0$

$$j_\ell(\varrho) = \frac{\varrho^\ell}{(2\ell+1)!!}\left(1 - \frac{\varrho^2}{2(2\ell+3)}\left(1 - \frac{\varrho^2}{4(4\ell+5)}\left(1 - \ldots\right)\right)\right); \tag{A9}$$

für $\ell \geq 0$ definieren wir normierte sphärische Besselfunktionen

$$\tilde{j}_\ell(\varrho) = \frac{(2\ell+1)!!}{\varrho^\ell}\, j_\ell(\varrho), \tag{A10}$$

so daß gilt

$$\lim_{\varrho \to 0} \tilde{j}_\ell(\varrho) = 1. \tag{A11}$$

A.2 Unbestimmte Integrale

Aus (A7) und (A8) ergibt sich direkt:

$$\int \frac{j_\ell(\varrho)}{\varrho^{\ell-1}}\, d\varrho = -\frac{j_{\ell-1}}{\varrho^{\ell-1}} + C. \tag{A12}$$

$$\int \varrho^{\ell+2} j_\ell(\varrho)\, d\varrho = \varrho^{\ell+2} j_{\ell+1} + C. \tag{A13}$$

Durch partielle Integration erhält man

$$\int k^2 j_\ell(kx)\, j_\ell(ky)\, dk$$

$$= \frac{k}{x^2-y^2}\left\{\frac{1}{2}\left(j_0(k[x-y]) + (-1)^{\ell+1} j_0(k[x+y])\right)\right. \qquad \text{(A14)}$$

$$\left. - \sum_{\nu=1}^{[\frac{\ell+1}{2}]} (2\ell+3-4\nu)\, j_{\ell-2\nu+1}(kx)\, j_{\ell-2\nu+1}(ky)\right\} + C.$$

$[\alpha]$ ist die größte ganze Zahl n mit $n \leq \alpha$.

A.3 Bestimmte Integrale

Durch Vergleich der Multipolentwicklung des Ausdrucks $1/|\underline{r}-\underline{r}'|$ mit seiner Fouriertransformierten erhält man

$$\int_0^\infty j_\ell(kr)\, j_\ell(kr')\, dk = \frac{\pi}{2}\frac{1}{2\ell+1}\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}}. \qquad \text{(A15)}$$

Aus der Integraltafel /130/ übernehmen wir

$$\int_0^\infty j_\ell(kr)\, j_{\ell-1}(kr')\, dk = \begin{cases} \frac{\pi}{2} r'^\ell / r^{\ell+1} & r' < r, \\ \pi/4r & r' = r, \\ 0 & r' > r. \end{cases} \qquad \text{(A16)}$$

Die zur Berechnung der effektiven Valenz benötigten Orthogonalisierungsintegrale $B_n^\ell(k,z)$ (s. /131/) sind durch

$$B_n^\ell(k,z) = \int_0^\infty r^n j_\ell(kr)\, e^{-zr}\, dr \qquad \text{(A17)}$$

definiert. Aus

$$A_n(z) = \int_0^\infty r^n e^{-zr}\, dr = \frac{n!}{z^{n+1}} \qquad \text{(A18)}$$

und der Entwicklung (A9) ergibt sich

$$B_n^{\ell}(k,z) = \frac{k^{\ell}}{(2\ell+1)!!}\left(A_{\ell}^{(z)} - \frac{k^2}{2(2\ell+3)}\left(A_{\ell+2}^{(z)} - \frac{k^2}{4(2\ell+5)}\left(A_{\ell+4}^{(z)} \dots\right)\right)\right). \tag{A19}$$

Es gilt

$$B_n^{\ell}(k,z) = \left(\frac{1}{R}\right)^{n+1} B_n^{\ell}\left(1, \frac{z}{R}\right) = \left(\frac{1}{zR}\right)^{n+1} B_n^{\ell}\left(\frac{1}{z}, \frac{1}{R}\right). \tag{A20}$$

Durch Anwendung der Rekursionsformel (A4) und durch partielle Integration erhält man die Rekursionsrelationen

$$B_n^{\ell} = \frac{2\ell-1}{R} B_{n-1}^{\ell-1} - B_n^{\ell-2}, \tag{A21}$$

$$B_n^{\ell} = \frac{1}{\ell-n}\left(k B_{n+1}^{\ell-1} - z B_{n+1}^{\ell}\right), \tag{A22}$$

$$B_n^{1} = \frac{1}{R}\left(n B_{n-1}^{0} - z B_n^{0}\right). \tag{A23}$$

Die elementaren Integrale B_n^0 ergeben sich zu

$$B_n^0(k,z) = \frac{1}{R}\int_0^{\infty} r^{n-1} \sin(kr) e^{-zr}\, dr \tag{A24}$$

$$= \frac{1}{R}\,\frac{(n-1)!}{(z^2+k^2)^n}\, \mathrm{Im}\left\{(z+ik)^n\right\}, \tag{A25}$$

$$= \frac{1}{R}\,\frac{(n-1)!\, z^n}{(z^2+k^2)^n} \sum_{\mu=0}^{\left[\frac{n-1}{2}\right]} (-1)^{\mu} \binom{n}{2\mu+1} \left(\frac{k}{z}\right)^{2\mu+1} \tag{A26}$$

Aus der Integraltafel /130/ entnehmen wir

$$B_0^0(k,z) = \frac{1}{k} \arctan\frac{k}{z}. \tag{A27}$$

Aus (A11) und (A12) ergibt sich

$$\int_0^\infty \frac{j_\ell(\varrho)}{\varrho^{\ell-1}}\, d\varrho = \frac{1}{(2\ell-1)!!}, \tag{A28}$$

und es ist

$$\int_0^\infty \varrho^\ell j_\ell(\varrho)\, d\varrho = \lim_{z\to 0} B_\ell^\ell(1,z) = \frac{\pi}{2}(2\ell-1)!! \tag{A29}$$

A.4 Berechnung des Ausdruckes (3.48)

Mit Hilfe der Multipolentwicklung der vektoriellen Exponentialfunktion

$$e^{i\underline{q}\underline{r}} = 4\pi \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(qr)\, Y_{\ell m}(\hat{\underline{q}})\, Y^*_{\ell m}(\hat{\underline{r}}) \tag{A30}$$

und Gleichung (A28) kann man leicht die Zwischenrechnung von (3,46) nach (3.48) durchführen

$$f_Q(\underline{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\underline{q}\underline{r}}\, f_Q(\underline{r})\, d^3\underline{r},$$

$$= 2\sqrt{\tfrac{4\pi}{5}} \int_0^\infty dr\, r^2 \int_0^{4\pi} d\hat{\underline{r}}\, 4\pi \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(qr) Y_{\ell m}(\hat{\underline{q}}) Y^*_{\ell m}(\hat{\underline{r}}) \frac{1}{r^3} Y_{2Q}(\hat{\underline{r}}),$$

$$= -2\sqrt{\tfrac{4\pi}{5}} \int_0^\infty dr\, \frac{1}{r} j_2(qr)\, 4\pi\, Y_{2Q}(\hat{\underline{q}}),$$

$$= -2\sqrt{\tfrac{4\pi}{5}}\, \frac{4\pi}{3}\, Y_{2Q}(\hat{\underline{q}}). \tag{A31}$$

B. Analytische Rumpfwellenfunktionen Slater'schen Typs

B.1 Definition /72,73/

Die radiale Rumpfwellenfunktion $P_{n\ell}(r)$ gehorcht der Schrödingergleichung

$$\left(\left(\frac{\alpha}{\alpha r}\right)^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_{n\ell}\right) P_{n\ell}(r) = 0. \qquad \text{(B1)}$$

Die Orbitale $P_{n\ell}$ sind als Linearkombinationen von Slaterfunktionen gegeben:

$$P_{n\ell} = \sum_{j=1}^{k_\ell} N_{\ell_j} C_{n\ell_j} r^{\nu_{\ell_j}} e^{-r Z_{\ell_j}} \qquad \text{(B2)}$$

Es ist immer $\nu_{\ell_j} \geq \ell$.

Die $C_{n\ell_j}$, ν_{ℓ_j} und Z_{ℓ_j} liegen für eine große Anzahl von Elementen in Tabellenform vor /72,73/. Der Normierungsfaktor N_{ℓ_j} ist durch

$$\left[\frac{Z_{\ell_j}^{2\nu_{\ell_j}+1}}{(2\nu_{\ell_j})!}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(B3)}$$

definiert.

B.2 Mittelwerte

Definition:

$$\langle X(r)\rangle_{n\ell} = \int_0^\infty \alpha r\, P_{n\ell}^2(r)\, X(r). \qquad \text{(B4)}$$

Es ist

$$\langle r^\mu \rangle_{n\ell} = \sum_{ij} N_{\ell_i} N_{\ell_j} C_{n\ell_i} C_{n\ell_j} A_{\mu+\gamma_{\ell_j}+\gamma_{\ell_i}}(z_{\ell_i}+z_{\ell_j}), \tag{B5}$$

$$\langle r^\mu j_\lambda(kr) \rangle_{n\ell} = \sum_{ij} N_{\ell_i} N_{\ell_j} C_{n\ell_i} C_{n\ell_j} B^{\lambda}_{\mu+\gamma_{\ell_j}+\gamma_{\ell_i}}(k, z_{\ell_i}+z_{\ell_j}) \tag{B6}$$

B.3 Orthogonalisierungsintegrale

$$I^{\lambda}_{n\ell}(k) = \int_0^\infty dr\, r\, P_{n\ell}(r)\, j_\lambda(kr), \tag{B7}$$

$$= \sum_j N_{\ell_j} C_{n\ell_j} B^{\lambda}_{\gamma_{\ell_j}+1}(k, z_{\ell_j}).$$

$$\langle \underline{k} | \psi_{n\ell m} \rangle = \int d^3\underline{r}\, \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} e^{-i\underline{k}\underline{r}} \frac{1}{r} P_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\hat{\underline{r}}), \tag{B8}$$

$$= \frac{4\pi}{\Omega^{\frac{1}{2}}}\, i^{-\ell}\, I^{\ell}_{n\ell}(k)\, Y_{\ell m}(\hat{\underline{k}}).$$

$$\langle \underline{k} | P | \underline{k} \rangle = \sum_{n\ell m} \langle \underline{k} | \psi_{n\ell m} \rangle \langle \psi_{n\ell m} | \underline{k} \rangle, \tag{B9}$$

$$= \sum_\ell \frac{2\ell+1}{\Omega} \sum_n \left[I^{\ell}_{n\ell}(k) \right]^2.$$

C. Berechnung der Energiefunktionale $\phi_1^{n\ell\to\lambda}$ und $\phi_2^{n\ell\to\lambda}$

C.1 Definitionen und Relationen

$$\mathcal{H}_1 = -\,h_1\,P_2(\cos\theta), \tag{C1}$$

$$h_1 = \frac{2\alpha Z^*}{\pi}\int_0^\infty dq\; j_2(qr)\,j_2(qr_\mu)\,\phi_N(q); \tag{C2}$$

$$\langle \underline{r}|\psi^{(0)}_{n\ell m}\rangle = \frac{1}{r}P^{(0)}_{n\ell}(r)\,Y_{\ell m}(\hat{\underline{r}}), \tag{C3}$$

$$\langle \underline{r}|\psi^{(1)}_{n\ell m\to\lambda}\rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\,\alpha^{2\ell\lambda}_{0\,m-m}\,\frac{1}{r}P^{(1)}_{n\ell\to\lambda}\,Y^*_{\lambda m}(\hat{\underline{r}}), \tag{C4}$$

$$P^{(1)}_{n\ell\to\lambda} = \sum_{\nu=0}^{f}\alpha_\nu\left(r^\nu h_1 - \langle r^\nu h_1\rangle\delta_{\ell\lambda}\right)P^{(0)}_{n\ell}(r), \tag{C5}$$

$$\alpha^{\ell_1\ell_2\ell_3}_{m_1m_2m_3} = \int_0^{4\pi} Y^{m_1}_{\ell_1}(\hat{\underline{r}})\,Y^{m_2}_{\ell_2}(\hat{\underline{r}})\,Y^{m_3}_{\ell_3}(\hat{\underline{r}})\,d\hat{\underline{r}} \tag{C6}$$

$$= \left[\frac{1}{4\pi}(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)\right]^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}\ell_1\ell_2\ell_3\\ m_1m_2m_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\ell_1\ell_2\ell_3\\ 0\,0\,0\end{pmatrix};$$

$$\sum_m\left(\alpha^{2\ell\lambda}_{0\,m-m}\right)^2 = \frac{5}{16\pi}\beta_{\ell\lambda}, \tag{C7}$$

$$= \frac{1}{4\pi}(2\ell+1)(2\lambda+1)\begin{pmatrix}2\ell\lambda\\ 0\,0\,0\end{pmatrix}^2\frac{1}{2}\left(1+(-1)^{\ell-\lambda}\right);$$

$$\begin{pmatrix}2\ell\,\ell\\ 0\,0\,0\end{pmatrix}^2 = \frac{\ell(\ell+1)}{(2\ell+3)(2\ell+1)(2\ell-1)}, \tag{C8}$$

$$\begin{pmatrix}2\ell\,\ell+2\\ 0\,0\;\;0\end{pmatrix}^2 = \frac{3}{2}\,\frac{(\ell+2)(\ell+1)}{(2\ell+5)(2\ell+3)(2\ell+1)}. \tag{C9}$$

C.2 Berechnung von $\phi_1^{n\ell\to\lambda}$

$$\phi_1^{n\ell\to\lambda} = 2\cdot 2\cdot \sum_m \langle \psi^{(1)}_{n\ell m\to\lambda} | \mathcal{H}_1 | \psi^{(0)}_{n\ell m}\rangle,$$

$$= -4 \sum_m \int d^3\underline{r}\, \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, \alpha^{2\ell\lambda}_{0m-m}\, \frac{1}{r} P^{(1)}_{n\ell\to\lambda}(r)\, Y_{\ell m}(\hat{\underline{r}}) \qquad \text{(C10)}$$

$$\cdot h_1 P_2(\cos\theta) P^{(0)}_{n\ell}(r) \frac{1}{r} Y_{\ell -m}(\hat{\underline{r}}).$$

(Faktor 2 wegen der beiden Spineinstellungen)

$$\phi_1^{n\ell\to\lambda} = -4 \sum_m \frac{4\pi}{5} \int_0^\infty (\alpha^{2\ell\lambda}_{0m-m})^2 h_1 P^{(1)}_{n\ell\to\lambda}(r) P^{(0)}_{n\ell}(r)\, dr, \qquad \text{(C11)}$$

$$= -\beta_{\ell\lambda} \langle \sum_\nu \alpha_\nu (r^\nu h_1 - \langle r^\nu h_1\rangle_{n\ell}\delta_{\ell\lambda}) h_1 \rangle_{n\ell}.$$

C.3 Berechnung von $\phi_2^{n\ell\to\lambda}$

$$\phi_2^{n\ell\to\lambda} = 2\cdot \sum_m \langle \psi^{(1)}_{n\ell m\to\lambda} | \mathcal{H}_0 - E_0 | \psi^{(1)}_{n\ell m\to\lambda}\rangle,$$

$$= 2 \sum_m \int_0^\infty dr\, \frac{4\pi}{5} (\alpha^{2\ell\lambda}_{0m-m})^2 P^{(1)}_{n\ell\to\lambda}(r) (\mathcal{H}_0 - E_0) P^{(1)}_{n\ell\to\lambda}(r), \qquad \text{(C12)}$$

$$= \frac{1}{2}\beta_{\ell\lambda} \int_0^\infty dr\, P^{(1)}_{n\ell\to\lambda}(r) (\mathcal{H}_0 - E_0) P^{(1)}_{n\ell\to\lambda}(r).$$

Aus der Schrödingergleichung (B1) folgt:

$$V_o^{HF} - E_o = \frac{1}{P_{n\ell}^{(o)}} \left(\left(\frac{d}{dr}\right)^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) P_{n\ell}^{(o)} \quad \text{(C13)}$$

so daß gilt

$$\left(\mathcal{H}_o - E_o\right) P_{n\ell\to\lambda}^{(1)}(r) = \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\frac{d^2 P_{n\ell}^{(o)}}{dr^2}}{P_{n\ell}^{(o)}} + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) P_{n\ell\to\lambda}^{(1)} \quad \text{(C14)}$$

Da $(\mathcal{H}_o - E_o) P_{n\ell}^{(o)} = 0$ ist, folgt:

$$\phi_2^{n\ell\to\lambda} = \frac{1}{2} \beta_{\ell\lambda} \sum_{\nu\nu'} \alpha_\nu \alpha_{\nu'} \int_0^\infty dr \; P_{n\ell}^{(o)}(r) \, r^{\nu'} h_1(r, r_m)$$

$$\cdot \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\frac{d P_{n\ell}^{(o)}}{dr^2}}{P_{n\ell}^{(o)}} - \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) h_1(r, r_m) \, P_{n\ell}^{(o)}(r) \, r^\nu . \quad \text{(C15)}$$

Wir berechnen zunächst $\frac{d^2}{dr^2}\left(r^\nu j_2(qr) \, P_{n\ell}^{(o)}(r) \right)$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2}\left(r^\nu j_2(qr) P_{n\ell}^{(o)}(r) \right) &= r^\nu j_2(qr) \frac{d^2}{dr^2} P_{n\ell}^{(o)} \\ &+ (\nu-3)(\nu-4) r^{\nu-2} \cdot j_2(qr) P_{n\ell}^{(o)} \\ &+ \left(q(2\nu-5) r^{\nu-1} \cdot j_1(qr) + q^2 r^\nu j_0(qr) \right) P_{n\ell}^{(o)}(r) \\ &+ \left(2(\nu-3) r^{\nu-1} \cdot j_2(qr) + 2qr^\nu j_1(qr) \right) \frac{d}{dr} P_{n\ell}^{(o)}(r) . \end{aligned} \quad \text{(C16)}$$

Durch partielle Integration erhält man

$$\int_0^\infty dr\, P_{n\ell}^{(0)}(r)\,\frac{\alpha P^{(0)}}{\alpha r}\, r^{\nu'} r^{\nu}\, j_\ell(pr)\, j_{\ell'}(qr)$$

$$= \frac{1}{2}(\ell+\ell'+2-\nu-\nu')\left\langle r^{\nu+\nu'-1} j_\ell(pr)\, j_{\ell'}(qr)\right\rangle_{n\ell} \qquad \text{(C17)}$$

$$-\frac{1}{2}\left\langle r^{\nu+\nu'}\left\{p\, j_{\ell-1}(pr)\, j_{\ell'}(qr) + q\, j_\ell(pr)\, j_{\ell'-1}(qr)\right\}\right\rangle.$$

Aus (C16) und (C17) folgt

$$\int_0^\infty dr\, P_{n\ell}^{(0)} r^{\nu'} j_2(pr)\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\frac{d^2 P_{n\ell}^{(0)}}{dr^2}}{P_{n\ell}^{(0)}}\right) P_{n\ell}^{(0)} r^{\nu} j_2(qr)$$

$$= (\nu'-3)(\nu-3)\left\langle r^{\nu+\nu'-2} j_2(pr)\, j_2(qr)\right\rangle_{n\ell}$$

$$+ p(\nu'-3)\left\langle r^{\nu+\nu'-1} j_1(pr)\, j_2(qr)\right\rangle_{n\ell} \qquad \text{(C18)}$$

$$+ q(\nu-3)\left\langle r^{\nu+\nu'-1} j_2(pr)\, j_1(qr)\right\rangle_{n\ell}$$

$$+ qp\left\langle r^{\nu+\nu'} j_1(pr)\, j_1(qr)\right\rangle_{n\ell}.$$

Definieren wir nun

$$f_1(r, r_\mu) = \frac{2\alpha z^*}{\pi}\int_0^\infty dq\, qr\, j_1(qr)\, j_2(qr_\mu)\,\phi_N(q), \qquad \text{(C19)}$$

so folgt

$$\phi_2^{n\ell\to\lambda} = \frac{1}{2}\beta_{\ell\lambda}\sum_{\nu\nu'}\left(\left(\lambda(\lambda+1)-\ell(\ell+1)\right)\left\langle r^{\nu+\nu'-2}\left[h_1(r, r_\mu)\right]^2\right\rangle_{n\ell}\right. \qquad \text{(C20)}$$

$$\left. + \left\langle r^{\nu+\nu'-2}\left[(\nu'-3)h_1(r, r_\mu) + f_1(r, r_\mu)\right]\left[(\nu-3)h_1(r, r_\mu) + f_1(r, r_\mu)\right]\right\rangle_{n\ell}\right)$$

D. Dichtefluktuationen und lineare Responsetheorie

D.1 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Wir setzen ein System mit N Teilchen, welches sich im thermischen Gleichgewicht befindet und daher durch die Dichtematrix

$$W_0(T) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{Sp\{e^{-\beta \mathcal{H}_0}\}} \qquad (D1)$$

beschrieben wird, zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 einer Störung

$$\mathcal{H}_1(t) = \varrho_{\underline{k}}(t) V_{ext}(t) \qquad (D2)$$

aus, die klein gegen $\mathcal{H}_0$ sein soll. Die Dichtefluktuationen beschreiben wir durch

$$\varrho_{\underline{k}}(t) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^{N} e^{i \underline{k} \underline{R}_j(t)} \; . \qquad (D3)$$

Die Abweichung von der Dichte ϱ_0 ist in erster Näherung durch

$$\langle \Delta \varrho_{\underline{k}}(t) \rangle = \langle \varrho_{\underline{k}}(t) \rangle - \varrho_0 = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} d\tau \left\langle \left[\varrho_{\underline{k}}^{\dagger}(t-\tau), \varrho_{\underline{k}}(\tau) \right] \right\rangle V_{ext}(\tau) \qquad (D4)$$

(s. z. B. /132/) gegeben. Legen wir den Zeitpunkt t_0 nach $-\infty$ und definieren wir die Responsefunktion $f_{\underline{k}}(t)$ durch

$$f_{\underline{k}}(t) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\left\langle\left[\varrho_{\underline{k}}^{+}(t), \varrho_{\underline{k}}(0)\right]\right\rangle, \tag{D5}$$

so gilt:

$$\left\langle \Delta\varrho_{\underline{k}}(t)\right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\, f_{\underline{k}}(t-\tau) V_{ext}(\tau) \tag{D6}$$

Wir definieren nun Kommutatorkorrelationsfunktionen

$$K_{\pm}(\underline{k},t) = \left\langle\left[\varrho_{\underline{k}}^{+}(t), \varrho_{\underline{k}}(0)\right]_{\pm}\right\rangle, \tag{D7}$$

so daß folgt

$$f_{\underline{k}}(t) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t) K_{-}(\underline{k},t). \tag{D8}$$

Analog hierzu definieren wir die retardierte Green'sche Funktion

$$g_{\underline{k}}(t) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\left(K_{+}(\underline{k},t)\right)^{+}. \tag{D9}$$

Für die Fouriertransformierten von (D7)

$$K_{\pm}(\underline{k},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} K_{\pm}(\underline{k},t)\, dt \tag{D10}$$

gilt das Fluktuations-Dissipationstheorem

$$K_{-}(\underline{k},\omega) = -\tanh\left(\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right) K_{+}(\underline{k},\omega). \tag{D11}$$

+) $f_{\underline{k}}$ ist der Form nach ebenfalls eine retardierte Green'sche Funktion

Es seinen nun $f_{\underline{k}}(z)$ und $g_{\underline{k}}(z)$ analytische Fortsetzungen der Fouriertransformierten $f_{\underline{k}}(\omega)$ und $g_{\underline{k}}(\omega)$ von (D8) und (D9), und wir definieren die Spektraldichten $\phi(\underline{k},\omega)$, $\gamma(\underline{k},\omega)$ durch:

$$f_{\underline{k}}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\phi(\underline{k},\tilde{\omega})}{z - \tilde{\omega}} \, d\tilde{\omega}, \tag{D12}$$

$$g_{\underline{k}}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma(\underline{k},\tilde{\omega})}{z - \tilde{\omega}} \, d\tilde{\omega}. \tag{D13}$$

Wir betrachten nun:

$$f_{\underline{k}}(\omega - i\varepsilon) = -\frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} e^{-\varepsilon t} \theta(t) K_{-}(\underline{k},t) \, dt,$$

$$= -\frac{i}{2\pi\hbar} \int_{0}^{\infty} dt \, e^{-i\omega t} e^{-\varepsilon t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\omega} \, e^{i\tilde{\omega} t} K_{-}(\underline{k},\omega), \tag{D14}$$

$$= -\frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\omega} \; \frac{K_{-}(k,\tilde{\omega})}{i(\omega - \tilde{\omega}) + \varepsilon}.$$

Es folgt

$$\phi(\underline{k},\omega) = -\frac{1}{2\pi\hbar} K_{-}(\underline{k},\omega), \tag{D15}$$

und analog

$$\gamma(\underline{k},\omega) = -\frac{1}{2\pi\hbar} K_{+}(\underline{k},\omega). \tag{D16}$$

Bezüglich der Spektraldichten lautet das Fluktuations-Dissipations-Theorem also:

$$\phi(\underline{k},\omega) = -\tanh\left(\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right)\gamma(\underline{k},\omega). \tag{D17}$$

Wir wollen nun annehmen, daß $\hbar$ sehr klein gegen $(\beta\omega)^{-1}$ ist (klassischer Fall) und definieren

$$S(\underline{k},\omega) = \frac{1}{2}K_+(\underline{k},\omega) = -\pi\hbar\gamma(\underline{k},\omega). \tag{D18}$$

Dann lautet das Fluktuations-Dissipations-Theorem:

$$S(\underline{k},\omega) = \frac{2\pi}{\beta\omega}\phi(\underline{k},\omega). \tag{D19}$$

Wir schreiben nun den Ausdruck (D14) um:

$$\begin{aligned} f_{\underline{k}}(\omega-i\varepsilon) &= -\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\omega}\ \frac{K_-(\underline{k},\tilde{\omega})}{\omega-\tilde{\omega}-i\varepsilon}, \\ &= i\pi\,\phi(\underline{k},\omega) + P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\phi(k,\tilde{\omega})}{\omega-\tilde{\omega}}\,d\tilde{\omega}. \end{aligned} \tag{D20}$$

Hieraus ergibt sich

$$\phi(\underline{k},\omega) = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left\{f_{\underline{k}}(\omega-i\varepsilon)\right\}\Big|_{\varepsilon\to 0} \tag{D21}$$

und die Kramers-Kronig-Relation

$$\mathrm{Re}\left\{f_{\underline{k}}(\omega-i\varepsilon)\right\}\Big|_{\varepsilon\to 0} = P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\phi(\underline{k},\tilde{\omega})}{\omega-\tilde{\omega}}\,d\tilde{\omega}. \tag{D22}$$

Analog gilt

$$\gamma(\underline{k},\omega) = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left\{ g_{\underline{k}}(\omega - i\varepsilon)\right\}\Big|_{\varepsilon\to 0}; \tag{D23}$$

$$\mathrm{Re}\left\{g_{\underline{k}}(\omega-i\varepsilon)\right\}\Big|_{\varepsilon\to 0} = P\int \frac{\gamma(\underline{k},\tilde{\omega})}{\omega-\tilde{\omega}}\,. \tag{D24}$$

Wir betrachten nun

$$\begin{aligned} f_{\underline{k}}(z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\phi(k,\tilde{\omega})}{z-\tilde{\omega}}\,d\tilde{\omega}\,, \\ &= -\frac{\hbar\beta}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\gamma(\underline{k},\tilde{\omega})\,\frac{\tilde{\omega}-z+z}{z-\tilde{\omega}}\,, \\ &= \frac{\hbar\beta}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\gamma(\underline{k},\tilde{\omega})\,d\tilde{\omega} - \frac{\hbar\beta z}{2}\,g_{\underline{k}}(z), \\ &= -\frac{\beta}{2\pi}\,S(k) - \frac{\hbar\beta z}{2}\,g_{\underline{k}}(z). \end{aligned} \tag{D25}$$

Wegen

$$\begin{aligned} G_{\underline{k}}(p) &= \int_0^{\infty} e^{-pt}\,\underline{I}(\underline{k},t)\,dt\,, \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{S(\underline{k},\tilde{\omega})}{p-i\tilde{\omega}}\,d\tilde{\omega}, \end{aligned} \tag{D26}$$

gilt:

$$G_{\underline{k}}(i\omega+\varepsilon) = i\pi\hbar\, g_{\underline{k}}(\omega-i\varepsilon). \tag{D27}$$

Nun erhält das Fluktuations-Dissipationstheorem die Form:

$$f_{\underline{k}}(\omega) = -\frac{\beta}{2\pi}\,S(k) + \frac{i\omega\beta}{2\pi}\,G_{\underline{k}}(i\omega+0). \tag{D28}$$

Mit der verallgemeinerten Suszeptibilität $\chi(\underline{k},\omega)$ (4.4) (s. /89/) hängt die Responsefunktion folgendermaßen zusammen:

$$\chi(\underline{k},\omega) = 2\pi \varrho_0 f_{\underline{k}}(-\omega). \tag{D29}$$

D.2 Umschreibung der Kerr- und ELP- Approximation mit Hilfe der Responsefunktion

Zur einfacheren Formulierung von (D28) definieren wir die modifizierte Responsefunktion

$$\tilde{f}_{\underline{k}}(\omega) = \frac{2\pi}{\beta} f_{\underline{k}}(\omega), \tag{D30}$$

so daß gilt

$$\tilde{f}_{\underline{k}}(\omega) = -S(k) + i\omega G_{\underline{k}}(i\omega). \tag{D31}$$

Für den Selbst-Teil gilt ein analoges Fluktuations-Dissipations-Theorem

$$\tilde{f}^{S}_{\underline{k}}(\omega) = -1 + i\omega G^{S}_{\underline{k}}(i\omega). \tag{D32}$$

Mit Hilfe der Kettenbruchdarstellungen

$$G_{\underline{k}}(p) = \cfrac{S(k)}{p + \cfrac{\omega_0^2(k)}{p + M_1(\underline{k},p)}}, \tag{D33}$$

$$G^{S}_{\underline{k}}(p) = \frac{1}{p + \dfrac{\omega_0^{S2}(k)}{p + H_1^{S}(\underline{k}, p)}}, \tag{D34}$$

erhalten wir

$$\tilde{f}_{\underline{k}}(\omega) = \frac{\omega_0^2 S(k)}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega M_1(\underline{k}, p)}, \tag{D35}$$

und

$$\tilde{f}^{S}_{\underline{k}}(\omega) = \frac{\omega_0^{S2}}{\omega^2 - \omega_0^{S2} - i\omega M_1^{S}(\underline{k}, p)}. \tag{D36}$$

Wir machen nun die Annahme

$$M_1(k, p) = \alpha(k)\, M_1^{S}(k, p). \tag{D37}$$

Im Falle der Kerr-Approximation gilt

$$\alpha(k) \equiv 1, \tag{D38}$$

und im Falle der ELP-Approximation

$$\alpha(k) = \frac{\nu_2(k)}{\nu_2^{S}(k)} = \frac{\omega_\infty^2(k) - \omega_0^2(k)}{\omega_\infty^{S2}(k) - \omega_0^{S2}(k)}. \tag{D39}$$

Aus (D35), (D36) und (D37) folgt

$$f_{\underline{k}}(\omega) = \frac{\tilde{f}^{S}_{\underline{k}}(\omega)}{1 + \left\{c(k) + (1-\alpha(k))\left(\dfrac{\omega^2}{\omega_0^{S2}} - 1 - \dfrac{1}{\tilde{f}^{S}_{\underline{k}}}\right)\right\}\tilde{f}^{S}_{\underline{k}}(\omega)}. \tag{D40}$$

Wir definieren nun das effektive Potential

$$\psi(k) = -\frac{1}{\beta g_0} c(k). \tag{D40}$$

Mit

$$\chi(\underline{k},\omega) = \beta g_0 \, \tilde{f}_{\underline{k}}(-\omega) \tag{D41}$$

und

$$\chi_s(k,\omega) = \beta g_0 \, f^s_{\underline{k}}(-\omega) \tag{D42}$$

ergibt sich

$$\chi(\underline{k},\omega) = \frac{\chi_s(\underline{k},\omega)}{1 + \left\{-\psi(k) + \frac{1-\alpha(k)}{g_0}\left(m\frac{\omega^2}{k^2} - \frac{1}{\beta} - \frac{g_0}{\chi_s}\right)\right\}\chi_s(\underline{k},\omega)}. \tag{D43}$$

Im Falle $\alpha \equiv 1$ (Kerr-Approximation) erhält man den bekannten "Mean-Field"-Ausdruck

$$\chi(k,\omega) = \frac{\chi_s(\underline{k},\omega)}{1 - \psi(k)\,\chi_s(\underline{k},\omega)}. \tag{D44}$$

Der Ausdruck (D43) mit $\alpha \neq 1$ ähnelt einer Modifikation von (D44), die von Aldrich et al. /133/ vorgeschlagen wurde:

$$\chi(\underline{k},\omega) = \frac{\chi_s(\underline{k},\omega)}{1 - \left(\psi(k) + \frac{\omega^2}{k^2} f(k)\right)\chi_s(\underline{k},\omega)}. \tag{D45}$$

E. Berechnung der Momente von $S(\underline{k},\omega)$

B.1 Summenregeln

Entwickeln wir (D26) nach 1/p, so ergibt sich:

$$G_{\underline{k}}(p) = \frac{1}{p}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S(\underline{k},\tilde{\omega})}{1-\frac{i\tilde{\omega}}{p}}\, d\tilde{\omega},$$

$$= \frac{1}{p}\int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\omega}\, S(\underline{k},\tilde{\omega}) \sum_{\lambda=0}^{\infty} \left(\frac{i\tilde{\omega}}{p}\right)^{\lambda} \qquad (E1)$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{i^{\lambda}}{p^{\lambda+1}} C_{\lambda}.$$

Aus der Taylor-Entwicklung von $I(\underline{k},t)$ um $t=o$ ergibt sich

$$G_{\underline{k}}(p) = \int_{o}^{\infty} e^{-pt}\, dt \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{t^{\lambda}}{\lambda!}\left[\left(\frac{\partial}{\partial\tau}\right)^{\lambda} I(k,\tau)\right]_{\tau=0},$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{p^{\lambda+1}}\left[\left(\frac{\partial}{\partial\tau}\right)^{\lambda} I(k,\tau)\right]_{\tau=0}. \qquad (E2)$$

Durch Koeffizientenvergleich folgen die Summenregeln

$$C_{\lambda} = i^{\lambda}\left[\left(\frac{\partial}{\partial\tau}\right)^{\lambda} I(\underline{k},\tau)\right]_{\tau=0} \qquad (E3)$$

Aus der Stationaritätsbedingung für eine Korrelationsfunktion

$$\langle f(t)\, g(o)\rangle = \langle f(t+\tau)\, g(\tau)\rangle \qquad (E4)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^2 \langle f(t) g(0)\rangle\Big|_{t=0}$$

$$= - \langle \dot{f}(0)\, \dot{g}(0)\rangle . \tag{E5}$$

Für die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion ergibt sich sofort:

$$c_\lambda = \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^{\frac{\lambda}{2}} \varrho^*_{\underline{k}}(0) \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^{\frac{\lambda}{2}} \varrho_{\underline{k}}(0)\right\rangle . \tag{E6}$$

E.2 Berechnung des 2. Moments

Wir legen im folgenden die z-Achse in Richtung von $\underline{k}$, so daß gilt:

$$\varrho_{\underline{k}}(t) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_\lambda e^{ikz_\lambda}, \tag{E7}$$

wobei z_λ die z-Komponente von $\underline{R}_\lambda$ ist. Aus

$$\dot{\varrho}_{\underline{k}}(t) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_\lambda ik\dot{z}_\lambda e^{ikz_\lambda} \tag{E8}$$

folgt

$$c_2 = \frac{1}{N} \sum_{\lambda\mu} k^2 \left\langle \dot{z}_\lambda \dot{z}_\mu e^{-ikz_\lambda} e^{ikz_\mu} \right\rangle = \frac{k^2}{\beta m} . \tag{E9}$$

E.3 Berechnung des 4. Moments

Zweite Ableitung von $\varrho_{\underline{k}}(t)$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^2 \varrho_{\underline{k}}(t) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda} \left(ik\ddot{z}_\lambda - k^2 \dot{z}_\lambda^2\right) e^{ikz_\lambda}$$

$$= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda} \left(-i\frac{k}{m}\frac{\partial U}{\partial z_\lambda} - k^2 \dot{z}_\lambda^2\right) e^{ikz_\lambda}, \tag{E10}$$

mit

$$U = \sum_{1 \le \lambda < \mu \le N} V(|\underline{R}_\lambda - \underline{R}_\mu|). \tag{E11}$$

Wir berechnen zunächst den Selbst-Anteil des 4. Moments:

$$C_4^S = \frac{1}{N} \sum_{\lambda} \left\langle \left(i\frac{k}{m}\frac{\partial U}{\partial z_\lambda} - k^2 \dot{z}_\lambda^2\right)\left(-i\frac{k}{m}\frac{\partial U}{\partial z_\lambda} - k^2 z_\lambda^2\right) \right\rangle. \tag{E12}$$

Wenn $F(\{R_\lambda^i\})$ nur eine Funktion der Ortskoordinaten ist, so erhält man durch partielle Integration das Yvon-Theorem:

$$\left\langle \frac{\partial F(\{R_\lambda^i\})}{\partial R_\mu^j} \right\rangle = \beta \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_\mu^j} F(\{R_\lambda^i\}) \right\rangle. \tag{E13}$$

Berücksichtigt man (E13), so fallen die "gemischten" Glieder von (E12) heraus und es ergibt sich

$$C_4^S = \frac{1}{N} \sum_{\lambda} \left\langle k^2 \dot{z}_\lambda^4 + \frac{k^2}{\beta m^2} \left(\frac{\partial}{\partial z_\lambda}\right)^2 U \right\rangle,$$

$$= \frac{3k^4}{\beta^2 m^2} + \frac{k^2}{\beta m^2} \varrho_0 \int d^3\underline{r}\, g(r) \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V(r). \tag{E14}$$

Für den Distinkt-Anteil des 4. Moments ergibt sich mit Hilfe von (E13)

$$C_4^D = \frac{1}{N}\sum_{\lambda\neq\mu}\left\langle\left(i\frac{k}{m}\frac{\partial U}{\partial z_\lambda}-k^2\dot{z}_\lambda^2\right)\left(-i\frac{k}{m}\frac{\partial U}{\partial z_\mu}-k^2\dot{z}_\mu^2\right)e^{-ikz_\lambda}e^{ikz_\mu}\right\rangle,$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\lambda\neq\mu}\left\{\frac{k^2}{\beta m^2}\frac{\partial^2 U}{\partial z_\lambda \partial z_\mu} + \frac{k^4}{\beta^2 m^2} - \frac{k^4}{\beta^2 m^2} - \frac{k^4}{\beta^2 m^2} - \frac{k^4}{\beta^2 m^2}\right\}e^{-ikz_\lambda}e^{ikz_\mu}\Big\rangle,$$

$$= -\frac{g_0 k^2}{\beta m^2}\int d^3\underline{r}\, g(r)\cos(kz)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V(r), \qquad \text{(E15)}$$

$$= -\frac{g_0 k^2}{\beta m^2}\int d^3\underline{r}\, g(r)\cos(kz)\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}V(r)+\frac{z^2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}V(r)\right\},$$

$$= \frac{8\pi g_0 k^2}{3\beta m^2}\int_0^\infty dr\, g(r)\, j_2(kr)\, r^3\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}V(r)$$

$$-\frac{4\pi g_0 k^2}{\beta m^2}\int_0^\infty dr\, g(r)\, j_0(kr)\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}V(r)+\frac{r}{3}\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}V(r)\right\}.$$

Wir definieren nun

$$V_1(r) = \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{r}{3}\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)V(r), \qquad \text{(E16)}$$

$$V_2(r) = \frac{2}{3}\, r\,\frac{\partial}{\partial r}\,\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}V(r), \qquad \text{(E17)}$$

und erhalten:

$$C_4^D = -\frac{4\pi\varrho_0 k^2}{\beta m^2}\int_0^\infty dr\, r^2 g(r)\left(j_0(kr)V_1(r) - j_2(kr)V_2(r)\right). \quad \text{(E18)}$$

Lassen wir in (E18) $k \to 0$ gehen, so folgt

$$C_4^S = 3\left(\frac{k^2}{\beta m}\right)^2 + \frac{4\pi\varrho_0 k^2}{\beta m^2}\int_0^\infty dr\, r^2 g(r) V_1(r), \quad \text{(E19)}$$

und somit

$$C_4 = \frac{3k^4}{\beta^2 m^2} + \frac{4\pi\varrho k^2}{\beta m^2}\int_0^\infty dr\, r^2 g(r)\left([1 - j_0(kr)]V_1(r) + j_2(kr)V_2(r)\right). \quad \text{(E20)}$$

Für kleine k gilt

$$\left[\frac{1}{k^4} C_4\right]_{k\to 0} = \frac{4\pi\varrho_0}{\beta m^2}\int_0^\infty dr\, r^4 g(r)\left(\frac{1}{6}V_1(r) + \frac{1}{15}V_2(r)\right). \quad \text{(E21)}$$

Nehmen wir nun an daß das Potential die Form (3.65) hat (cgs-Einheiten):

$$V(r) = \frac{(z^* e)^2}{r}\left(1 - \frac{2}{\pi}\int_0^\infty dq\, \frac{\sin(qr)}{q} F_N(q)\right), \quad \text{(E22)}$$

so ergibt sich

$$V_1(r) = \frac{2(z^* e)^2}{3\pi}\int_0^\infty dq\, F_N(q)\, q^2 j_0(qr), \quad \text{(E23)}$$

und

$$V_2(r) = \frac{2(z^*e)^2}{r^3}\left(1 - \frac{2r^3}{3\pi}\int_0^\infty dq\, F_N(q) q^2 j_2^2(qr)\right). \quad \text{(E24)}$$

Mit Hilfe von (E23) kann man eine besonders einfache Relation für c_4^S herleiten:

$$S^2 = \beta \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V(r) \right\rangle_r = k^2\left(\beta^2 m^2 C_4^S/k^4 - 3\right),$$

$$= \int_0^\infty \beta 4\pi r^2 g_0 g(r) V_1(r)\, dr. \quad \text{(E25)}$$

Mit

$$V_1(r) = \frac{1}{4\pi}\frac{2(z^*e)^2}{3\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{q}\, e^{-i\underline{q}\underline{r}} F_N(q) \quad \text{(E26)}$$

ergibt sich

$$S^2 = \beta \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{r}\, g_0\left(g(r) - 1 + 1\right) \frac{4\pi(z^*e)^2}{3(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{q}\, e^{-i\underline{q}\underline{r}} F_N(q),$$

$$= \beta \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\underline{q}\, \frac{4\pi(z^*e)^2}{3}\left(g_0\delta(\underline{q}) + \frac{S(q)-1}{(2\pi)^3}\right), \quad \text{(E27)}$$

$$= \frac{2}{3}\beta(z^*e)^2\left(2\pi g_0 + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dq\, q^2 F_N(q)(S(q)-1)\right).$$

E.4 Berechnung des 2. und 4. Moments für eine binäre Mischung

Aus (E9) folgt sofort für das 2. Moment:

$$C_2 = \frac{1}{N}\sum_{N=1}^{N}\left\langle \dot{z}_\lambda^2 \right\rangle_\lambda = x_A \frac{k^2}{\beta m_A} - x_B \frac{k^2}{\beta m_B}. \quad \text{(E28)}$$

Für den Selbst-Anteil des 4. Moments ergibt sich aus (E14) und (E11)

$$C_4^S = \frac{1}{N}\sum_{\lambda=1}^{N} k^4 \langle \dot{z}_\lambda^4 \rangle + \frac{1}{N}\sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\substack{\nu=1 \\ [\lambda \neq \nu]}}^{N} \frac{k^2}{\beta m^2}\left(\frac{\partial}{\partial z_\lambda}\right)^2 V(|\underline{R}_\lambda - \underline{R}_\nu|),$$

$$= x_A \frac{3k^4}{\beta^2 m_A^3} + x_B \frac{3k^4}{\beta^2 m_B^2}$$

$$+ x_A^2 \frac{k^2}{\beta m_A^2} \bar{\varrho}_0 \int d^3\underline{r}\, g_{AA}(r)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V_{AA}(r)$$

$$+ x_A x_B \frac{k^2}{\beta m_A^2} \bar{\varrho}_0 \int d^3\underline{r}\, g_{AB}(r)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V_{AB}(r)$$

$$- x_A x_B \frac{k^2}{\beta m_B^2} \bar{\varrho}_0 \int d^3\underline{r}\, g_{BA}(r)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V_{BA}(r)$$

$$+ x_B^2 \frac{k^2}{\beta m_B^2} \bar{\varrho}_0 \int d^3\underline{r}\, g_{BB}(r)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V_{BB}(r). \quad \text{(E29)}$$

Es ist bemerkenswert, daß auch bei der inkohärenten Streufunktion $S_S(\underline{k},\omega)$ gemischte, d. h. "kohärente" Terme auftreten. Für den Distinkt-Anteil des 4. Moments ergibt sich aus (E15)

$$C_4^D = -\frac{\bar{\varrho}_0 k^2}{\beta m_A m_B} \int d^3\underline{r}\cos(kz)\left\{x_A^2 g_{AA}(r)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V_{AA}(r)\right.$$
$$+ 2 x_A x_B g_{AB}(r)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V_{AB}(r) \quad \text{(E30)}$$
$$\left. + x_B^2 g_{BB}(r)\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 V_{BB}(r)\right\}.$$

F. Berechnung des Integrals $\tilde{S}(k,o)$

Wir gehen aus von der Kettenbruchentwicklung

$$G^S_{\underline{k}}(p) = \cfrac{\nu_o^S(k)}{p + \cfrac{\nu_1^S(k)}{p + \ddots \; p + \cfrac{\nu_n^S(k)}{p + M_n^S}}} \qquad \text{(F1)}$$

und nehmen an, daß M_n^S nicht von p abhängig ist. Man kann (F1) folgendermaßen schreiben:

$$G^S_{\underline{k}}(p) = \nu_o^S \frac{P_n^n(p)}{P_{n+1}^n(p)} . \qquad \text{(F2)}$$

Die Polynome $P^n(p)$ sind rekursiv durch

$$P_\lambda^n(p) = P_{\lambda-1}^n(p) + \nu_{n-\lambda+2}^S P_{\lambda-2}^n(p) \qquad \text{(F3)}$$

definiert und es gilt

$$P_o^n \equiv 1, \qquad \text{(F4)}$$

$$P_1^n = p + M_n^S . \qquad \text{(F5)}$$

Es seien nun $(a_i; i=1,2,..n+1)$ die negativen Lösungen von $P^n_{n+1}(p) = o$, also:

$$P^n_{n+1}(-a_i) = o \quad ; \quad i = 1,2,\ldots n+1 . \qquad \text{(F6)}$$

Da $P^n_{n+1}(p)$ ein Polynom n+1-ten Grades ist, gilt

$$P^{n}_{n+1}(p) = \sum_{i=0} \alpha_i p^i = \prod_{\nu=1}^{n+1} (p - a_i), \qquad \text{(F7)}$$

$(\alpha_i; i=0,1,..n+1)$ ist der Koeffizientenvektor mit $\alpha_{n+1} = 1$. Man kann nun folgende Partialbruchzerlegung durchführen:

$$G^{S}_{\underline{k}}(p) = \sum_{i=1}^{n+1} \frac{A_i}{p + a_i}. \qquad \text{(F8)}$$

Wenn nun $(\beta_i; i=1,2,..n+1)$ der Koeffizientenvektor von $P^n_n(p)$ ist mit $\beta_{n+1} = 1$, so gilt:

$$\begin{pmatrix} & C & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{n+1} \end{pmatrix}. \qquad \text{(F9)}$$

Die Matrix C ergibt sich durch Vergleich von (F8) mit (F2). Wir machen nun eine zu (F1) und (F2) analoge Entwicklung für $G_{\underline{k}}(p)$, wobei wir annehmen, daß M_n nicht von p abhängt:

$$G_{\underline{k}}(p) = \cfrac{\nu_0(k)}{\cfrac{\nu_1(k)}{p + \cfrac{\ddots}{\ddots + \cfrac{p}{p + M_n(k)}}}}, = \nu_0 \frac{Q^n_n(p)}{Q^n_{n+1}(p)}. \qquad \text{(F10)}$$

Es gilt analog zu (F2) bis (F4)

$$Q^n_\lambda(p) = Q^n_{\lambda-1}(p) + \nu_{n-\lambda+2} P^n_{\lambda-2}(p), \qquad \text{(F11)}$$

$$Q_0^n \equiv 1 , \tag{F12}$$

$$Q_1^n = P + M_n . \tag{F13}$$

Aus (4.84) folgt nun

$$\tilde{S}(k,o) = \sum_{i=1}^{n+1} A_i \frac{Q_n^n(a_i)}{Q_{n+1}^n(a_i)} \cdot \frac{1}{\pi} . \tag{F14}$$

Da in (F14) über alle i summiert wird, benötigt man aus Symmetriegründen nicht die (nur für $n \leq 3$ angebbaren) expliziten Ausdrücke für die Wurzeln a_i. Vielmehr läßt sich, wenn man (F14) mit Hilfe eines Hauptnenners darstellt und (F6) und (F7) berücksichtigt, $\tilde{S}(k,o)$ direkt mit Hilfe der Konstanten ν_λ , ν_λ^S, M_n, M_n^S ausdrücken. Die Ergebnisse für n = o bis n = 2 sind in den Gleichungen (4.88) bis (4.92) angegeben.

Literaturverzeichnis

/1/ A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism Clarendon, Oxford, 1961

/2/ J. Korringa, Physica 16, 601 (1950)

/3/ A. H. Mitchell, J. Chem. Phys. 26, 1714 (1957)

/4/ F. Borsa, A. Rigamonti, Nuovo Cimento 488, 144 (1967)

/5/ C. A. Sholl, Proc. Phys. Soc. 91, 130 (1967)

/6/ F. A. Rossini, W. D. Knight, Phys. Rev. 178, 641 (1969)

/7/ A. Abragam, R. V. Pound, Phys. Rev. 92, 943 (1953)

/8/ W. W. Warren, Jr., W. G. Clark, Phys. Rev. 177, 600 (1969); W. W. Warren, Jr., W. G. Clark, Phys. Rev. B1, 24 (1970)

/9/ D. Riegel, Phys. Script. 11, 226 (1975)

/10/ T. E. Faber, Sol. St. Comm. 1, 41 (1963)

/11/ M. Hanabusa, N. Bloembergen, J. Phys. Chem. Sol. 27, 363 (1966)

/12/ E. F. W. Seymour, G. A. Styles, Proc. Phys. Soc. 87, 473 (1966)

/13/ D. A. Cornell, Phys. Rev. 153, 208,(1967)

/14/ F. A. Rossini, E. Geissler, E. M. Dickson, W. D. Knight, Adv. Phys. 16, 287 (1967)

/15/ G. Bonera, F. Borsa, A. Rigamonti, Proc. Coll. Ampère, 15, 359 (1968)

/16/ W. W. Warren, Jr., J. H. Wernick, Phys. Rev. B4, 1401 (1971)

/17/ J. Heighway, E. F. W. Seymour, J. Phys. F: Metal Phys. 1, 138 (1971)

/18/ D. Riegel, N. Bräuer, B. Lehmann, K. Nishiyama, Phys. Lett. 41A, 459 (1972)

/19/ R. I. Jolly, J. M. Titman, J. Phys. F: Metal Phys. 3, 1071 (1973)

/20/ R. I. Jolly, J. M. Titman, J. Phys. C: Sol. State Phys. 5, 1284 (1972)

/21/ E. Claridge, D. S. Moore, E. F. W. Seymour, C. A. Sholl, J. Phys. F: Metal Phys. 2, 1162 (1972)

/22/ G. Cartledge, R. I. Havill, J. M. Titman, J. Phys. C: Sol. State Phys. 6, L23, (1973)

/23/ G. Cartledge, R. I. Havill, J. M. Titman, J. Phys. F: Metal Phys. 3, 213 (1973)

/24/ F. Dimmling, A. Goldmann, M. v.Hartrott, K. Nishiyama, D. Riegel, Proc. Int. Conf. on Hyperfine-Interactions, Uppsala, Schweden, 1974, S. 56

/25/ J. Hadijuana, M. v.Hartrott, K. Nishiyama, D. Quitmann, D. Riegel, a. a. O., S. 252

/26/ N. Bräuer, F. Dimmling, B. Focke, A. Goldmann, M. v.Hartrott, Th. Kornrumpf, K. Nishiyama, D. Quitmann, D. Riegel, a. a. O., S. 254

/27/ M. v.Hartrott, K. Nishiyama, D. Quitmann, E. Weihreter, 6th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Leningrad, 1975

/28/ D. Quitmann, M. v.Hartrott, Verhandl. DPG (IV) 10, 70 (1975)

/29/ M. v.Hartrott, J. Hadijuana, K. Nishiyama, D. Quitmann, Hyperfine Interactions

/30/ N. Bräuer, F. Dimmling, Th. Kornrumpf, K. Nishiyama, D. Riegel, Hyperfine Interactions 2, 265 (1976)

/31/ N. Bräuer, F. Dimmling, Th. Kornrumpf, M. v. Hartrott, K. Nishiyama, D. Riegel, a. a. O., S. 268

/32/ D. Riegel, N. Bräuer, K. Euler, C. Günther, H. Hübel, a. a. O., S. 273

/33/ A. L. Kerlin, W. G. Clark, Phys. Rev. B12, 3533 (1975)

/34/ M. v.Hartrott, K. Nishiyama, D. Quitmann, J. Roßbach, E. Weihreter, Proc, 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol, England, 1976, erscheint demnächst.

/35/ G. Cartledge, R. L. Havill, J. M. Titman, J. Phys. F: Metal Phys. 6, 639 (1976)

/36/ D. Riegel, A. Goldmann, M. v.Hartrott, K. Nishiyama, D. Quitmann, J. de Phys. 35, Suppl. C4, 341 (1974)

/37/ M. v.Hartrott, J. Höhne, K. Nishiyama, D. Quitmann, J. Roßbach, E. Weihreter, Proc. 19th Ampère Congress Heidelberg, 1976

/38/ J. M. Titman, R. I. Jolly, Phys. Lett. 39A, 213 (1972)

/39/ L. van Hove, Phys. Rev. 95, 249 (1954)

/40/ C. A. Sholl, J. Phys. F: Metal Phys. 4, 1556 (1974)

/41/ W. W. Warren, Jr., Phys. Rev. A10, 657 (1974)

/42/ H. Gabriel, Phys. Stat. Sol. (b), 64, K63 (1974)

/43/ K. Nishiyama, D. Riegel, Hyperfine Int. 2, 276 (1976)

/44/ R. M. Steffen, H. Frauenfelder in Perturbed Angular Correlations, Hrsg. D. Karlsson, E. Matthias, K. Siegbahn, North-Holland, Amsterdam, 1965

/45/ H. Gabriel, Phys. Rev. 181, 506 (1969)

/46/ P. A. Egelstaff, An Introduction to The Liquid State, Academic Press, London u. New York, 1967

/47/ G. H. Vineyard, Phys. Rev. 110, 999 (1958)

/48/ H. Gabriel, W. Schirmacher, Proc. 18th Ampère-Congr. Nottingham, England, 1974, S. 331

/49/ I. Oppenheim, M. Bloom, Can. J. Phys. 39, 845 (1961)

/50/ J. M. Ziman, Phil. Mag. 6, 1013 (1961)

/51/ W. A. Harrison, Pseudopotentials in The Theory of Metals, Benjamin, New York, 1966

/52/ V. Heine in Sol St. Phys, Bd. 24, Hrsg. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Akad. Press, New York, 1970, S. 1 ff

/53/ M. Cohen, V. Heine, a. a. O., S. 37 ff

/54/ R. W. Shaw, Jr., J. Phys. C: Sol. St. Phys. 2,2335 (1969)

/55/ R. Evans, J. Phys. C: Sol. St. Phys. 3, Met. Phys. Suppl., S. 137 (1970)

/56/ Wei-Mei Shyu, K. S. Singwi, M. P. Tosi, Phys. Rev. B3, 237, (1971)

/57/ L. Kleinman, Phys. Rev. 160, 585, (1967)

/58/ N. W. Ashcroft, Phys. Lett. 23, 48 (1966)

/59/ R. W. Shaw, Jr., W. A. Harrison, Phys. Rev. 163, 604 (1967)

/60/ F. Sommer, Acta Met. 21, 1289 (1973)

/61/ J. Hafner, Scripta Met. 8, 637 (1974)

/62/ F. Sommer, a. a. O., S. 641

/63/ W. Schirmacher, J. Phys. F: Metal Phys. 6, L157 (1976)

/64/ C. A. Sholl, a. a. O., S. L161

/65/ R. M. Sternheimer, Phys. Rev. 84, 244 (1951)

/66/ A. Dalgarno, Adv. Phys. 11, 281 (1962)

/67/ T. P. Das, R. Bersohn, Phys. Rev. 102, 733 (1956)

/68/ W. Schirmacher, Proc. 3rd Int. Conf. on Liq. Met., Bristol 1976, im Druck

/69/ N. Cusack, P. Kendall, Proc. Phys. Soc. 75, 309 (1960)

/70/ R. M. Sternheimer, Phys. Rev. 130, 1423 (1963)

/71/ R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. 124, 1117 (1961)

/72/ C. Roetti, E. Clementi, J. Chem. Phys. 61, 2062 (1974)

/73/ J.W. Cooley, J. W. Tukey, Math. Comp. 19, 297 (1965)

/74/ J. Hafner, P. Schmuck, Phys. Rev. B9, 4138 (1974)

/75/ M. Rasolt, R. Taylor, Phys. Rev. B11, 2717 (1975)

/76/ N. K. Ailawadi und J. Naghizadeh, Sol. St. Comm. 20, 45 (1976);
N. K. Ailawadi, D. E. Miller, J. Naghizadeh, Phys. Rev. Lett. 36, 1494 (1976) und Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 704 (1976)

/77/ A. C. Beri, S. N. Ray, T. P. Das und R. M. Sternheimer, Phys. Rev. A12, 1168 (1975)

/78/ K. W. Lodge, J. Phys. F.: Metal Phys. 6, 1989 (1976);

/79/ M. D. Thompson, P. C. Pattnaik, T. P. Das, Vorabdruck

P. C. Pattnaik, M. D. Thompson, Vorabdruck (erscheint demnächst im Phys. Rev.);
N. C. Mohapatra, P. C. Pattnaik, M. D. Thompson, Vorabdruck (erscheint demnächst im Phys. Rev.)

/80/ T. P. Das, Phys. Script. 11, 121 (1975)

/81/ R. Scherm, Ann. Phys. (Paris) 7, 349 (1972)

/82/ L. P. Kadanoff, P. C. Martin, Ann. Phys. (New York) 24, 419 (1963)

/83/ N. K. Ailawadi, A. Rahman, R. Zwanzig, Phys. Rev. A4, 1616 (1971)

/84/ H. Mori, Progr. Theor. Phys. 34, 399 (1965)

/85/ V. F. Sears, Can. J. Phys. 47, 199 (1969)

/86/ V. F. Sears, Can. J. Phys. 48, 616 (1970)

/87/ W. Götze, M. Lücke, Phys. Rev. A6, 2173 (1975)

/88/ R. Bansal, K. N. Pathak, Phys. Rev. (1977) im Druck

/89/ K. S. Singwi, K. Sköld, M. P. Tosi, Phys. Rev. A1, 454 (1970)

/90/ D. Forster, P. C. Martin, S. Yip., Phys. Rev. 170, 155 (1968)

/91/ R. Bansal, K. N. Pathak, Phys. Rev. A9, 2773 (1974)

/92/ S. W. Lovesey, J. Phys. C: Sol. St. Phys., 3057 (1971)

/93/ C. H. Chung, S. Yip, Phys. Rev. 170, 155 (1968)

/94/ A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) 17, 549 (1905)

/95/ D. Levesque, L. Verlet, Phys. Rev. A2,2514 (1970)

/96/ H. Hassan, F. Lado, J. chem. Phys. 57, 3003 (1972)

/97/ L. Bonamy, M. Hoang, Chem. Phys. Lett. 21, 470 (1973)

/98/ J. T. Schriempf, Sol. St. Comm. 13, 651 (1973)

/99/ J. L. Hunter, K. S. Hovan, J. chem. Phys. 41, 4013 (1964)

/100/ R. Nossal, R. Zwanzig, Phys. Rev. 157, 120 (1967)

/101/ S. J. Cocking, P. A. Egelstaff, J. Phys. C: Sol. State Phys. 1, 507 (1968)

/102/ G. D. Wignall, P. A. Egelstaff, J. Phys. C: Sol. State Phys. 1, 519 (1968)

/103/ S. W. Lovesey, Proc. 3. Int. Conf. on Liquid Metals Bristol, England, 1976, erscheint demnächst

/104/ J. R. D. Copley, J. M. Rowe, Phys. Rev. A9, 1656 (1974), Phys. Rev. Lett. 32, 49 (1974)

/105/ A. Rahman, a. a. O., S. 52, Phys. Rev. A9, 1667 (1974)

/106/ M. W. Johnson, D. I. Page, B. McCoy, N. H. March Proc. 3. Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol, England, 1976, erscheint demnächst

/107 / U. Löffler, KFK 1875, Krlsruhe (Skripte),1973

/108/ W. Gläser, S. Hagen, U. Löffler, J.- B. Suck, W. Schommers, Proc. 2. Int. Conf. on Liquid Metals, Tokio, Japan, Hrsg. S. Takeuchi, Taylor & Francis, London, 1973, S. 111

/109/ N. C. Halder, Phys. Stat. Sol (b) 57, 707 (1973), Phys. Stat. Sol. (b), 63, 397 (1974), Phys. Rev. B10, 2333 (1974), J. Magn. Res. 15, 339 (1974)

/110/ K. Kim, M. Nelkin, Phys. Rev. A4, 2065 (1971)

/111/ W. C. Kerr, Phys. Rev. 174, 316 (1968)

/112/ K. S. Singwi, A. Sjölander, Phys. Rev. 167, 152 (1968)

/113/ D. Pines, P. Nozières, The Theory of Quantum Liquids, Benjamin, Amsterdam, 1966

/114/ N, K. Ailawadi, 3. Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol, England, 1976, erscheint demnächst

/115/ N. K. Ailawadi, R. Bansal, erscheint demnächst

/116/ P. Ortoleva, M. Nelkin, Phys. Rev. A2, 187 (1970)

/117/ W. Schirmacher, Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 736, (1976)

/118/ H. Narten, J. chem. Phys. 56, 1185 (1972)

/119/ E. F. Broome, H. A. Walls, Trans. Met. Soc. AIME, 245. 739 (1969)

/120/ S. J. Larsson, A. Lodding in: Diffusion Processes, Hrsg. J. N. Sherwood et al., Gordon % Breech, London, 1971, S. 87ff, S. J. Larsson, L. Broman, C. Roxbergh, A. Lodding, Z. Naturforsch. 25a, 1472 (1970), P. E. Eriksson, H. G. Olsson, S. J. Larsson, Z. Naturforsch. 27a, 541 (1972), P. E. Eriksson, S. J. Larsson, A. Lodding, Z. Naturforsch. 29a, 893 (1974) und a. a. O., S. 957, sowie S. 959, und S. 961

/121/ J. v.Kranendonck, M. B. Walker, Can. J. Phys. 46, 2441 (1968)

/122/ N. W. Ashcroft, J. Lekner, Phys. Rev. 145, 83 (1966)

/123/ J. Bosse, W. Götze, M. Lücke, Proc. 3. Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol, England, 1976, erscheint demnächst

/124/ B. Steffen, Phys. Rev. B13, 3227 (1976)

/125/ D. M. North, J. E. Enderby, P. A. Egelstaff, J. Phys. C: Sol. State Phys. 1, 1075 (1968)

/126/ C. N. J. Wagner, N. C. Halder, Adv. Phys. 16, 241 (1967)

/127/ N. W. Ashcroft, D. C. Langreth, Phys. Rev. 156, 685 (1967)

/128/ A. Lodding, Z. Naturforsch. 11A, 200 (1956)

/129/ M. v.Hartrott, K. Nishiyama, E. Roßbach, E. Weihreter, D. Quitmann, J. Phys. F: Metal Phys. im Druck

/130/ W. Gröbner, N. Hofreiter, Integraltafel, Springer, Wien, New York, 5. Aufl., 1975

/131/ J. P. Perdew, J. W. Wilkins, Phys. Rev. B7, 2461, (1973)

/132/ H. Gabriel, J. Bosse, Festkörperprobleme 12, 505 (1972)

/133/ C. H. Aldrich, C. J. Pethick, D. Pines, Phys. Rev. Lett. 37, 845 (1976)

Diese Arbeit wurde am Institut für Atom- und Festkörperphysik (WE1A) des Fachbereichs Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Gabriel, der die Anregung zur Bearbeitung dieses Themas gab, danke ich für die Betreuung der Arbeit.

Allen Mitgliedern der beiden experimentellen Quadrupolrelaxations-Gruppen unseres Instituts, den Mitgliedern der Theorie-Gruppe, sowie Herrn Dr. M. Soltwisch und Herrn M. Elwenspoek möchte ich für die vielen anregenden und hilfreichen Diskussionen danken.

Gespräche über die Theorie der flüssigen Metalle, die ich mit Herrn Dr. N. K. Ailawadi, Herrn Dr. J. Bosse, und Herrn Dr. R. Evans führen konnte, haben sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ich danke Frau G. Sedatis für die Anfertigung der Zeichnungen, Frau D. Kline für die Unterstützung beim Schreiben des Manuskripts, Herrn R. Linke für die Programmierung der Cooley-Tukey-Routine und Herrn Dr. D. Riegel für die Überlassung der unpublizierten Wismut-Daten.

Diese Arbeit gehört zum Forschungsprogramm SFB 161 der DFG.

Lebenslauf

Name:	Walter Schirmacher
Geburtsdatum:	4. Juni 1946
Geburtsort:	Hamburg-Blankenese
April 1953 - Okt. 1955:	Besuch der Rudolf-Steiner-Schule in Hamburg-Nienstedten
Okt. 1955 - Feb. 1966:	Besuch der Freien Waldorfschule Kassel
Feb. 1966:	Reifeprüfung
Apr. 1966 - Juli 1972:	Physikstudium an der Freien Universität Berlin
Okt. 1968:	Diplom-Vorprüfung
Okt. 1969 - Juli 1972	Diplomarbeit in theoretischer Physik: "Der Einfluß der akustischen Kernresonanz auf die gestörte Winkelkorrelation"
Juli 1972	Diplomprüfung